ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1889.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XVI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY
Coll. WelMOmec
Coll.
No.

RESEARCH DEPARTMENT LIBRARY No. WOOLWICH, S.E. 18

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'ABSORPTION DES MATIÈRES SALINES PAR LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Les plantes tirent leurs éléments minéraux du sol; mais les voies et mécanismes suivant lesquels cette absorption a lieu sont fort obscurs : d'une part, les composés absolument insolubles ne peuvent agir qu'au contact des racines, contact nécessairement limité à d'étroites surfaces; tandis que, d'autre part, la plupart des réactions produites par les composés solubles s'exercent sur leurs dissolutions étendues, mises en rapport avec les racines et y pénétrant, conformément aux lois générales de l'endosmose, de la dialyse et de la capillarité. De là divers phénomènes chimiques de combinaison, de décomposition et de dissociation, développés entre les matières contenues dans le sol et les principes dissous dans les sèves et autres liquides de la plante.

L'effet de ces actions réunies est de faire pénétrer dans les racines certaines substances : les unes identiques à celles que les plantes contenaient déjà, les autres résultant de la transformation des composés du sol; tandis que certains autres composés sont excrétés et se répandent en sens inverse dans le sol environnant.

Les composés qui pénètrent ainsi dans la plante se répartissent ensuite dans ses tissus et dans ses vaisseaux et

organes, de façon à s'accumuler dans quelques-uns, à moins qu'ils n'y soient transformés. Nous avons été conduits, par nos expériences précédentes sur la formation et l'accumulation des azotates dans les Amarantes, à en entreprendre de nouvelles, pour tâcher de jeter un nouveau jour sur le mécanisme intime de ces pénétrations et de ces échanges.

Nous nous attachèrons aujourd'hui aux composés dérivés de la potasse, substance essentielle à la vie végétale et spécialement à la formation des azotates. En raison de leur solubilité, ces composés se prêtent particulièrement à l'étude des phénomènes. Nous avons opéré sur quatre sels distincts, savoir : d'une part, le sulfate et le chlorure, qui peuvent être suivis et dosés dans les diverses parties de la plante; d'autre part, l'acétate, qui se transforme aisément dans la plante, en devenant une source de potasse; enfin l'azotate, sel également transformable dans la plante, mais qui peut aussi, soit y subsister, soit même y prendre naissance. Ces divers sels, d'ailleurs, sont faciles à reconnaître et à doser, tant dans le sol lui-même, que dans le végétal.

Les expériences ont été faites dans les grands pots de terre que nous avons déjà décrits (ce Recueil, 6e s., t. XIII, p. 80), lesquels contiennent environ 50^{kg} de terre. La proportion des sels introduits dans la terre a été rendue à dessein considérable, de façon à représenter une dose de potasse voisine de celle que contenait déjà le sol. A la vérité, celle-ci était en grande partie sous forme insoluble et lentement assimilable (ce Recueil, 6e s., t. XIV, p. 86). En tous cas, nous avons pris soin de rester au voisinage de la limite répondant à la formation, avec l'eau du sol, de solutions salines saturées aux températures des expériences, tout en demeurant constamment au-dessous de cette limite.

Malgré cette précaution, quelques-uns des essais ont

été entravés par l'efflorescence en certains points de la surface du sol des sels, ramenés en ces points par la capillarité. Cette circonstance a arrêté parfois au début la végétation des plantes repiquées dans les pots : ce qui est arrivé particulièrement avec le chlorure de potassium, en présence duquel elles ne se sont pas développées. Avec les autres sels, la végétation, languissante au début, a fini par reprendre son activité. Ces expériences ont été faites avec les Amarantes queue-de-renard et pyramidal, ainsi qu'avec le Pourpier (*Portulacca oleracea*). En voici l'exposé :

1re Série : *Sulfate de potasse.*

Pot n° 13. — Abrité contre la pluie à l'aide d'un grand châssis vitré, qui laisse l'air circuler librement (ce Recueil, 6e s., t. XIII, p. 71). Le pot renfermait 45kg,5 de terre (supposée séchée à 110°), mouillée avec 8kg d'eau et renfermant 76gr d'azote organique et 405gr,9 de potasse (KO); cette dernière en majeure partie à l'état de composés insolubles, faisant partie de l'argile. Cette terre contenait au début (mai 1887) : 0gr,63 d'azotate de potasse (ou un poids d'acide azotique équivalent) : soit 0gr,29 de potasse sous cette forme. On y a incorporé 395gr,4 de sulfate de potasse, contenant 213gr de potasse (KO). On a arrosé avec de l'eau distillée, dont le volume total s'est élevé à la fin de l'expérience à environ 7lit à 8lit.

A la fin, la terre renfermait encore 4kg,37 d'eau; dose suffisante pour dissoudre la totalité du sel, si elle avait agi sur lui isolément. Il s'y trouvait à cette époque (septembre 1887) 0gr,97 d'azotate de potasse, c'est-à-dire 0gr,45 de potasse sous cette forme : la dose de nitre avait donc augmenté seulement de moitié.

1. Le 31 mai 1887, on a repiqué dans ce pot dix pieds d'Amarante pyramidal et cinq pieds d'Amarante queue-de-renard, pesant en tout 3gr,610 à l'état sec et contenant 0gr,2115 de potasse (KO).

2. Le 5 juillet, on a prélevé trois pieds d'Amarante queue-de-renard, non fleuris, pesant ensemble 16gr, 282 (secs) et contenant 0gr,3058 de potasse : soit 1,87 pour 100. Par la suite, les deux autres pieds de cette espèce ont péri, ainsi que cinq pieds d'Amarante pyramidal.

3. Le 2 août, on a arraché un pied d'Amarante pyramidal, en fleurs et vigoureux; il contenait dans ses diverses parties :

	Plante. — Poids humide.	Plante. — Poids sec.
	gr	gr
1. Racines	14,6	4,3
2. Tige	42,9	9,2
3. Feuilles	41,0	8,4
4. Inflorescence	88,0	21,3
Total	186gr,5	43gr,2

	Potasse totale. — Poids absolu.	Potasse totale. — Poids relatif en cent.	Sulfate de potasse (1). — Poids absolu.	Sulfate de potasse (1). — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr		gr		gr	
1...	0,146	3,4	0,046	1,09	0,025	0,60
2...	0,547	5,9	0,219	2,39	0,118	1,29
3...	»	»	0,786	9,35	0,426	5,07
4...	0,955	4,5	0,553	2,59	0,299	1,40
	»	»	1gr,604	3,71	0gr,868	2,01

4. Le 21 septembre, il reste quatre pieds d'Amarante pyramidal en fleurs, de petite dimension; probablement parce que l'état de saturation de l'eau du sol par le sulfate de potasse en avait entravé le développement. On les a arrachés et analysés.

(1) Évalué d'après le dosage de l'acide sulfurique dans les extraits purement aqueux.

Voici les chiffres pour un pied moyen :

	Plante. — Poids humide.	Plante. — Poids sec.
	gr	gr
1. Racines..............	2,22	0,50
2. Tiges................	12,87	2,85
3. Feuilles.............	7,0	1,67
4. Inflorescence........	5,12	1,05
Total............	27gr,21	6gr,07

	Potasse totale. — Poids absolu.	Potasse totale. — Poids relatif.	Sulfate de potasse. — Poids absolu.	Sulfate de potasse. — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr		gr		gr	
1...	0,041	8,2	0,0212	4,2	0,0115	2,3
2...	0,219	7,7	0,0785	2,8	0,0425	1,5
3...	0,203	12,1	0,1915	11,5	0,1037	6,0
4...	0,076	7,2	0,0136	1,3	0,0074	0,7
	0gr,539	8,87	0gr,3048	5,0	0gr,1647	2,7

Ces nombres accusent, à première vue, l'accumulation de la potasse dans les feuilles; ce qui s'accorde avec les analyses de la même espèce, développée à l'air libre et dans un sol illimité, vers la même période de la végétation (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 472; analyse relative au 7 septembre).

Mais la proportion de la potasse totale, dans la plante sèche, est bien moindre [soit 3,5 pour 100 (¹) pour cette dernière plante] que dans la plante développée au milieu d'un sol saturé de sulfate de potasse; laquelle contenait 8,9 de potasse pour 100 au 21 septembre.

Les nombres observés sur des espèces voisines (p. 466

(¹) Dans le Mémoire, on lit : 5,1 pour 100, poids évalué en carbonate. Même réduction pour les nombres ci-dessous : il faut donc en retrancher le poids de l'acide carbonique.

et suiv. du Mémoire précité), à la même époque, tels que :

3,7 centièmes pour l'*Amarantus caudatus;*
2,8 pour l'*A. nanus;*
4,4 et 3,4 pour l'*A. giganteus;*
5,0 pour l'*A. melancolicus;*
4,2 pour l'*A. bicolor,*

confirment cette conclusion. Même en retranchant la potasse du sulfate de la potasse totale, il reste encore un excès de 6,2 centièmes : ce qui montre que la potasse absorbée sous forme de sulfate s'est transformée en partie dans d'autres sels au sein de la plante.

Si nous examinons spécialement la proportion du sulfate, nous voyons que ce sel s'est accumulé de préférence dans les feuilles, terminus de la circulation.

Il s'y trouve d'ailleurs, insistons sur ce point, dans une proportion moindre que celle qui saturerait une quantité d'eau égale à celle que renferme la plante (hormis le cas hypothétique de composés secondaires spéciaux, moins solubles). Cette saturation, en effet, ne paraît pas compatible avec la vie du végétal, non plus qu'avec la libre circulation, laquelle tendrait à ramener les liquides de la plante jusqu'au sol; dans lequel, d'ailleurs, la solution aqueuse du sel minéral n'est pas saturée, ainsi qu'il a été dit. Il pourrait en être autrement pour une plante arrivée à la période de marcescence, et nous avons observé quelquefois ce genre de phénomènes (*Ann. de Chim. et de Phys.,* 6e s., t. VIII, p. 39, 53), aboutissant, par exemple, à l'efflorescence du salpêtre dans une plante mourante. A ce moment, en effet, la plante cesse de pouvoir retenir l'eau qui maintenait ses tissus dans leur état normal de vitalité.

Quant à la répartition du sulfate de potasse dans l'Amarante qui l'a absorbé, elle est très digne d'intérêt. On remarquera, en effet, que la proportion relative de ce sel est bien moindre dans les inflorescences que dans les feuilles : ce qui semblerait indiquer quelque influence

réductrice plus intense, exercée dans les premiers organes. Ils y seraient réduits, au même titre que le sont les azotates, au moment de l'activité des fonctions génératrices. Toutefois, d'après nos analyses, la réduction des azotates s'opère plus activement dans les feuilles que dans les inflorescences, au sein des Amarantes (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. VIII, p. 76 et suivantes); contrairement à ce qui a été observé ici pour les sulfates. En fait, dans l'expérience présente, la dose relative de potasse dans les inflorescences était un peu plus que moitié de ce qu'elle était dans les feuilles, d'après les résultats des analyses ci-dessus; tandis que la dose relative du sulfate de potasse, dans les inflorescences, ne représentait guère que le dixième de la dose relative contenue dans les feuilles.

Remarquons spécialement la proportion du sulfate de potasse, comparée à celle de la potasse totale, dans les diverses parties de la plante. Dans la racine et dans la tige, les sulfates sont minimum : en effet, le 2 août, ils contenaient le sixième de la potasse totale dans la racine; le cinquième dans la tige, le tiers dans les inflorescences.

Le 21 septembre les sulfates répondaient au quart de la potasse totale dans la racine; au cinquième dans la tige; au dixième dans les inflorescences; tandis qu'ils contenaient la moitié de la potasse totale dans les feuilles.

Ceci montre, d'une part, que les liquides de la plante deviennent de plus en plus riches en sulfates (par suite de l'évaporation), à mesure qu'ils s'y élèvent, en marchant de la racine vers les feuilles : à l'exception toutefois de l'inflorescence, siège de réactions spéciales.

Mais il en résulte, par contre, que les échanges endosmotiques ou autres, qui se font entre les liquides du sol et les liquides de la plante dans les racines, sont opérés conformément à la loi générale de cet ordre de phénomènes, c'est-à-dire dans des conditions telles que la dissolution du sol, qui fournit le sulfate à la plante, demeure toujours

plus riche que la dissolution qui pénètre dans les vaisseaux de la racine.

Nous insistons particulièrement sur ce résultat, obtenu avec un sel défini et stable, tel que le sulfate de potasse, à cause des inductions qu'il est légitime d'en tirer relativement à la formation des azotates dans les Amarantes. En effet, les liquides intérieurs des Amarantes sont souvent beaucoup plus riches en azotates que l'eau du sol, où leurs racines sont plongées : les premiers liquides contenant plusieurs millièmes d'azotate de potasse, parfois un et jusqu'à deux centièmes (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. V, p. 85, 99, 101, etc.) ; tandis que la dose des azotates dans l'eau du sol, au même moment, ne montait qu'à un dix-millième (même Recueil, t. VIII, p. 121, 125). Les azotates des Amarantes, loin de pouvoir passer du sol dans les racines, d'après les lois connues de l'endosmose, devraient donc tendre à s'échapper des racines pour retourner au sol. La pauvreté relative des Amarantes en sulfates, dans la tige, contraste également avec la tendance des azotates à s'accumuler (ou à se former), au sein de cette tige, dans les mêmes espèces. Nous reviendrons sur ces questions, en étudiant les plantes développées dans un sol saturé de salpêtre.

Voici maintenant l'expérience sur le Pourpier.

Pot n° 15. — Le pot n° 15 était pareil au pot n° 13 (p. 7). Il contenait le même poids de la même terre ($45^{kg},5$) avec les mêmes doses d'eau, de potasse préexistante, d'azotate, enfin de sulfate additionnel ($395^{gr},4$).

1. On y a semé le 31 mai des graines de Pourpier pesant 1^{gr}.

2. Le 15 juillet, on a prélevé 1 pied en bon état, offrant des boutons floraux. Il pesait, à l'état humide, $92^{gr},7$; à l'état sec, $5^{gr},4$. Il contenait $KO = 0^{gr},348$, soit 6,4 pour 100 de la matière sèche. C'est sensiblement la même richesse que pour l'Amarante de l'expérience précédente.

3. Le 22 août, on a enlevé 5 pieds, inégalement développés, les uns en fleurs, les autres déjà défleuris. L'analyse a donné, pour 1 pied moyen :

	Poids humide.	Poids sec.
	gr	gr
1. Racines................	1,4	0,26
2. Tiges, fleurs et inflorescences..........	56,3	6,54
3. Feuilles	19,5	1,28
Total.........	77,2	8gr,08

La dose de potasse dans ces diverses parties était :

	KO totale. — Poids absolu.	KO totale. — Poids relatif.	Dose du sulfate de potasse. — Poids absolu.	Dose du sulfate de potasse. — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr		gr		gr	
1 ...	0,014	5,4	0,005	2,0	0,0027	1,0
2 ...	0,372	5,7	0,084	1,3	0,0452	0,7
3 ...	0,058	4,6	0,091	7,0	0,0506	4,0
Total .	0gr,444	5,5	0gr,180	2,2	0gr,0985	1,2

L'accumulation de la potasse dans les feuilles est surtout sensible dans le calcul des poids relatifs; quoique la grande prépondérance des tiges et inflorescences la rende moins manifeste comme poids absolu. Dans les feuilles, presque toute la potasse d'ailleurs est à l'état de sulfate ; tandis que dans la racine ce sel ne renferme que la cinquième partie de la potasse, et la huitième environ dans les tiges et inflorescences.

4. 21 septembre. 9 pieds très inégalement développés, à moitié desséchés et couverts de graines. Pour 1 pied moyen, on a trouvé :

	Poids humide.	Poids sec.
	gr	gr
1. Racines..............	1,07	0,19
2. Tiges et inflorescences.	32,5	3,5
3. Feuilles..............	5,2	0,44
Total.........	38gr,77	4gr,13

	Potasse totale. — Poids absolu.	Potasse totale. — Poids relatif.	Sulfate de potasse. — Poids absolu.	Sulfate de potasse. — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr		gr		gr	
1...	0,011	5,9	0,007	3,7	0,003	1,5
2...	0,374	10,6	0,085	2,4	0,045	1,3
3...	0,051	11,4	»	»	»	»
	0gr,436	10,4				

Les conclusions sont analogues à celles de l'expérience précédente. En outre, on s'est assuré que le sulfate de potasse était également accumulé dans les feuilles ; mais l'analyse a été perdue par accident.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Acétate de potasse.*

L'acétate de potasse est un sel organique qui existe dans certaines plantes et qui, dans tous les cas, est comparable aux sels préexistants, ou susceptibles de se produire dans les végétaux.

POT Nº 10. — Les conditions générales de l'expérience faites avec ce sel ont été les mêmes, quant au poids de la terre et aux autres circonstances essentielles qu'avec le sulfate de potasse. Les deux pots étaient d'ailleurs juxtaposés (p. 7). Seulement, au lieu de sulfate, on a mélangé à la terre 327gr,7 d'acétate de potasse, contenant 179gr de potasse (KO). Ce sel n'a pas tardé, en s'altérant dans la terre, à lui communiquer une réaction alcaline, qui y a déterminé la formation de matières brunes et hu-

miques. Celles-ci ont entravé d'abord la végétation : cependant elle a fini par prendre le dessus.

L'azotate de potasse, contenu dans cette terre au début, s'élevait à $0^{gr},63$ (soit $0^{gr},29$ KO); à la fin on a trouvé $2^{gr},10$ de ce sel (soit $0^{gr},98$ KO). La proportion en avait donc triplé : ce qui montre que le milieu, malgré la présence des matières brunes, n'était pas devenu réducteur.

Voici les résultats observés sur l'Amarante pyramidal.

1. 31 mai. 15 pieds ont été repiqués;

1 pied moyen pesait : humide, $2^{gr},43$; sec, $0^{gr},271$.

Il contenait $0^{gr},0183$ de potasse (KO), soit 6,7 pour 100.

Presque tous les pieds ont péri au début, sauf trois.

2. 15 juillet. Avant floraison.

1 pied assez bien développé. Poids humide $24^{gr},8$; sec $3^{gr},8$; il renferme : potasse, $0^{gr},232$; soit 6,1 pour 100.

Cet alcali a été emprunté au sol, proportionnellement à la formation simultanée des principes hydrocarbonés, venus en partie de l'atmosphère. Il est digne d'intérêt que la quantité relative de la potasse observée ne diffère pas de celle de la potasse, dans les diverses espèces d'Amarante, développées au même degré dans un sol normal (8,0 *A. caudatus* et *melancolicus;* 4,1 *A. nanus;* 4,3 *A. giganteus;* 4,3 *A. pyramidalis,* etc.), d'après nos analyses antérieures.

3. 22 août. 1 pied sans fleurs.

	Plante. — Poids	
	humide.	sec.
	gr	gr
Racine	15,9	2,85
Tige	69,9	8,50
Feuilles	43,2	7,60
	$129^{gr},0$	$18^{gr},95$

Potasse.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Racine	0,196	6,8
Tige	1,042	12,3
Feuilles	0,181	2,4
	1gr,419	7,5

La potasse totale ne sort pas des limites observées dans un sol naturel. Son accumulation dans la tige répond également aux observations qui ont été faites (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 547), sur la même espèce, arrivée à un degré de développement analogue, et dans lesquelles on a observé 13,8 centièmes de carbonate, c'est-à-dire 9,4 centièmes de potasse.

4. 20 septembre. 1 pied bien développé, avec fleurs.

Plante.

	Poids humide.	Poids sec.
	gr	gr
Racine	8,9	2,3
Tige	118,3	26,0
Feuilles	38,1	7,9
Inflorescences	20,8	4,2
Total	186gr,1	40gr,4

Potasse.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Racine	0,119	5,2
Tige	1,829	5,9
Feuilles	0,636	8,0
Inflorescences	0,231	5,5
	2gr,516	6,2

La potasse a émigré en partie dans les feuilles et les inflorescences; précisément comme dans nos expériences antérieures sur la même espèce. Ses proportions relatives, dans les différentes parties de la plante, demeurent comprises entre les limites des oscillations déjà observées sur les Amarantes, pour la même période de la végétation.

Il en résulte que la présence d'une dose considérable de potasse dans le sol, sous une forme facilement absorbable, n'a pas exercé d'influence marquée sur la fixation de cet alcali dans la plante. Les silicates alcalino-terreux et autres composés insolubles, qui la retenaient à l'état insoluble dans notre terre, la fournissaient déjà à la nutrition du végétal en dose suffisante, sous la seule influence des actions chimiques naturelles : telles que l'action de l'eau, de l'acide carbonique, des carbonates et des principes organiques divers du sol, lesquelles tendent à attaquer lentement ces silicates.

TROISIÈME SÉRIE. — *Azotate de potasse.*

Ce sel présente un intérêt particulier, attendu que sa formation et son accumulation caractérisent certaines espèces, telles que les Amarantes, déjà étudiés par nous à ce point de vue depuis plusieurs années.

On a opéré avec ce sel, dans des conditions semblables à celles adoptées pour le sulfate et l'acétate; sauf ce point que l'azotate alcalin pesait $361^{gr},5$, renfermant 168^{gr} de potasse (KO). L'eau contenue dans le sol s'élevait, au début, à $9^{kg},7$ pour $45^{kg},5$ de terre. A l'état isolé, cette eau aurait suffi pour tenir en dissolution 3,7 pour 100 d'azotate, d'après les chiffres ci-dessous, c'est-à-dire une dose inférieure à la saturation. Cette quantité a été maintenue à peu près constante, par arrosage, jusqu'à la fin.

On a planté des pieds d'Amarante pyramidal. Or, circonstance remarquable, la richesse de la plante en potasse

a été trouvée de même ordre de grandeur que dans les expériences précédentes, aux mêmes époques de la végétation; c'est-à-dire que la présence de cet alcali, sous forme soluble et facilement absorbable d'une façon immédiate, n'en a pas modifié l'assimilation par la plante. Le poids de l'azotate de potasse a été spécialement déterminé. Voici les résultats observés :

31 mai. On repique 9 pieds d'Amarante.

1 pied moyen pèse $2^{gr},43$ humide; $0^{gr},271$ sec.

Il contient $0^{gr},0183$ de potasse, soit 6,74 pour 100.

3. 22 *août*. On enlève 3 pieds, renfermant $1^{gr},55$ d'azotate, ou 6,2 centièmes; ils contiennent 35 centièmes de la potasse totale. Enfin, le rapport du poids de l'azotate à celui de l'eau est le suivant : 1,5 en centièmes.

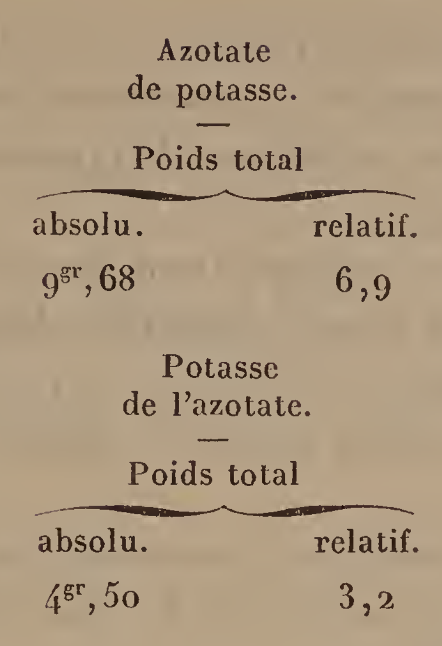
4. 21 *septembre*. — Il ne reste qu'un pied très vigoureux, avec peu de fleurs. Voici les résultats de son analyse détaillée :

Plante totale.

	Poids humide.	Poids sec.
	gr	gr
1. Racines	55,4	17,99
2. Tiges	383,8	83,74
3. Feuilles	124,5	36,51
4. Inflorescences	13,3	4,09
Total	$577^{gr},0$	$141^{gr},83$

Potasse.

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
1	0,897	5,1
2	6,444	7,7
3	2,490	6,8
4	0,987	4,6
	$10^{gr},017$	7,1



Azotate de potasse. — Poids total	
absolu.	relatif.
9gr,68	6,9

Potasse de l'azotate. — Poids total	
absolu.	relatif.
4gr,50	3,2

Rapport du poids de l'azotate au poids de l'eau..... 2,2

On n'a pas poussé plus loin; mais il est certain, d'après nos analyses antérieures, que la proportion relative des azotates aurait diminué, à mesure que la floraison se serait développée.

Comparons ces résultats avec ceux qui ont été constatés sur les Amarantes développés en pleine terre, dans un sol naturel, aux périodes correspondantes de leur végétation.

La dernière expérience répond à l'analyse d'un pied de la même espèce à floraison ébauchée (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. VIII, p. 56), pesant 81gr,58 (sec) et renfermant 6,4 centièmes d'azotate de potasse. La potasse de l'azotate y représentait les 39 centièmes de la potasse totale; au lieu des 47 centièmes dans l'échantillon actuel. Le rapport de l'azotate au poids de l'eau était 0,9 centièmes, au lieu de 2,2.

De même (p. 44) avec l'*A. caudatus,* on a trouvé, à l'époque de la floraison commençante : 5,7 centièmes d'azotate, renfermant les 31 centièmes de le potasse;

Avec l'*A. giganteus,* dans des conditions analogues (p. 51), on a trouvé 5,2 centièmes d'azotate, renfermant 30,5 de la potasse totale : le rapport de ce sel au poids de l'eau étant 0,9.

Pour l'*A. melancolicus* (p. 54), dans des conditions analogues, on a trouvé 6,0 centièmes d'azotate, renfermant les 44 centièmes de la potasse; le rapport du sel au poids de l'eau étant 1,2, etc.

On voit par ces comparaisons que la formation de l'azotate de potasse dans l'Amarante dépend surtout de la période de la végétation, et non de la proportion du sel dans le sol; attendu qu'elle atteint le même ordre de grandeur relative :

Dans un sol naturel, ne contenant que des traces d'azotates, où le rapport de ces sels à l'eau ne s'écarte guère que d'un dix-millième,

Et dans un sol enrichi à dessein, et où la dose de l'azotate comparée à celle de l'eau est voisine de 4 centièmes, c'est-à-dire de la saturation à basse température.

La formation de l'azotate de potasse dans les Amarantes n'est donc pas en relation avec la quantité de ce sel contenue dans le sol, non plus qu'avec le degré de saturation de l'eau du sol.

A cet égard, ajoutons encore que, dans notre expérience actuelle, la richesse possible des solutions aqueuses d'azotate, contenues dans le sol, est double ou triple de la richesse possible des solutions aqueuses contenues dans la plante. Un tel rapport rendrait praticable le passage de ce sel du sol dans la plante, par simple endosmose, dans l'expérience présente; c'est-à-dire conformément au résultat mis en évidence par nos expériences sur le sulfate de potasse (p. 11).

Au contraire, dans les expériences précédentes, les solutions d'azotate dans la plante étaient 10 à 20 fois aussi riches que celles du sol : condition dans laquelle l'azotate aurait été susceptible de passer en sens inverse de la plante dans le sol, loin d'être absorbée par la première. Ces relations sont caractéristiques.

En effet, le procédé suivant lequel les sels passent par

simple endosmose, de la terre dans la plante, paraît conforme aux lois physiques de la dialyse, ainsi que le confirment les observations faites avec le sulfate de potasse.

Or la plupart des plantes renferment de l'azotate de potasse, comme nous l'avons montré. Tant qu'il ne s'agit que de traces, il est permis d'invoquer la préexistence de ce sel dans le sol, d'où il pénétrerait à l'état dissous et par endosmose au sein de la plante. Mais la proportion de l'azotate de potasse dans les tissus des Amarantes et dans leurs racines en particulier est souvent beaucoup trop forte pour permettre cette explication. En réalité, on se mettrait ainsi en contradiction avec les lois physiques qui président aux échanges salins entre les liquides du sol et ceux de la racine. C'est donc là une nouvelle induction, propre à établir qu'il s'agit d'une véritable formation, accomplie au sein des tissus mêmes de ces végétaux.

SUR LES DIVERS MODES DE DÉCOMPOSITION EXPLOSIVES DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES COMPOSÉS NITRÉS;

Par M. BERTHELOT.

1. On connaît la violence avec laquelle les picrates font explosion sous l'influence du choc ou de l'échauffement. La plupart d'entre eux détonent subitement, quand on les porte à une température voisine de 310° à 320°. Aussi, par une généralisation toute naturelle, conforme d'ailleurs aux anciennes expériences de M. Chevreul, on avait admis jusqu'à ces derniers temps qu'il devait en être de même de l'acide picrique. L'explosion de ce corps peut avoir lieu, en effet, sous l'influence d'un détonateur, et cela presque sans fumée, comme M. Sprengel l'a signalé en 1873. Les brevets bien connus de M. Turpin roulent sur l'utilisation de cette propriété. L'observation prouve en outre que l'explosion, ainsi provoquée sur un point,

se propage aisément par influence. Cependant, il s'est produit récemment des doutes et même des dénégations sur l'aptitude de l'acide picrique à faire explosion par simple échauffement. Diverses observations ont été faites à cet égard en France, ainsi qu'en Angleterre ; celles-ci à l'occasion d'un grand incendie, suivi d'explosion, dans une fabrique de produits chimiques (¹).

2. En fait, l'acide picrique, en masse un peu notable, placé sur un feu modéré dans une capsule, ou même dans une bouteille ouverte, fond, puis émet des vapeurs qui prennent feu au contact de l'air et du foyer, en brûlant avec une flamme fuligineuse, mais sans donner lieu à une explosion. Si l'on déverse le liquide enflammé sur une surface froide, il ne tarde pas à s'éteindre. Une très petite quantité, chauffée avec précaution dans un tube fermé par un bout, peut même se volatiliser sans décomposition apparente. On voit par là que l'acide picrique est bien moins explosif que les éthers nitriques, tels que la nitroglycérine et la poudre-coton; ou bien encore que les composés azoïques et le fulminate de mercure.

3. Cependant, ce serait une erreur de croire que l'acide picrique est incapable de faire explosion par simple échauffement.

En effet, ce corps soumis à une haute température se décompose avec dégagement de chaleur, en s'oxydant aux dépens des éléments de la vapeur nitreuse qui entre dans sa constitution. Or j'ai établi, il y a longtemps, par mes expériences, que : toutes les fois qu'une réaction dégage de la chaleur, la vitesse de cette réaction croît d'une part avec la condensation de la matière, pour une même température; et d'autre part avec la température, pour un même état de condensation. Le dernier accroissement s'effectue même suivant une loi très rapide, exprimée par une fonction

---

(¹) *Voir* le Rapport fait sur cet incendie par le colonel Majendie, Inspecteur en chef des explosifs; 1887.

exponentielle de la température; ce qui tend à rendre la réaction explosive.

Lorsqu'on opère en vase clos, la chaleur dégagée par la réaction même concourt en outre à accroître l'élévation de la température et, par suite, l'accélération des phénomènes.

Conformément à ces principes, on peut provoquer la détonation violente de l'acide picrique, sous la pression ordinaire et en vase ouvert, si on l'échauffe brusquement dans une enceinte portée d'avance à une haute température et dont la masse soit telle, que l'introduction de la matière explosive en petite quantité ne modifie pas sensiblement la température générale du milieu. Cette condition, indiquée par la théorie, peut être réalisée dans les circonstances suivantes.

On prend un tube de verre fermé par un bout, d'un diamètre de 25^{mm} à 30^{mm}, et on l'échauffe verticalement sur la flamme d'un bec de gaz jusqu'à la température du rouge visible, sans cependant fondre le verre, ou déformer le tube. A ce moment, on projette au fond du tube deux ou trois cristaux d'acide picrique cristallisé, *dont le poids ne surpasse pas quelques milligrammes*. Le corps détone aussitôt avec vivacité, au point de contact, avant d'avoir eu le temps de se réduire en vapeur, et en produisant une lumière blanche très vive et un bruit caractéristique. J'ai pris soin de faire l'expérience dans une atmosphère d'azote, pour plus de netteté. Elle a produit à peine quelques flocons de charbon, le composé se transformant presque entièrement en gaz. Il est clair qu'elle réussit également dans l'air; mais alors le charbon est brûlé.

4. Si la dose de l'acide picrique est un peu plus considérable, sans atteindre cependant quelques centigrammes, le fond du tube peut être refroidi par sa projection, à un degré suffisant pour que la détonation n'ait pas lieu immé-

diatement. Mais le corps se réduit aussitôt en vapeur et il se produit bientôt une explosion avec flamme, dans une grande partie de l'étendue du tube. Cette explosion est moins aiguë que la détonation localisée, et elle paraît donner lieu à une dose relative de charbon plus considérable. L'explosion présente le même caractère, même avec quelques milligrammes de matière, si le fond du tube est tapissé du charbon provenant d'une première explosion.

Opère-t-on sur un décigramme d'acide picrique, avec un tube neuf, porté au rouge, l'action est plus lente encore; cependant l'acide ne tarde pas à fuser et à déflagrer avec vivacité, en développant une fumée abondante et une flamme rouge, qui enveloppe chaque parcelle successivement projetée. En même temps, les vapeurs produites s'enflamment vers l'orifice du tube, au contact de l'air ambiant.

Enfin, si l'on augmente la dose de l'acide picrique, il se décompose encore, avec une épaisse fumée et une volatilisation partielle, mais sans déflagration.

5. J'ai fait des expériences analogues sur plusieurs composés nitrés, moins oxygénés que l'acide picrique.

Soit la nitrobenzine, par exemple. Si l'on projette directement une fine gouttelette de ce composé, au fond d'un tube de verre, porté à l'avance au rouge et rempli d'azote, elle déflagre, avec production de bruit et d'une flamme blanche. Mais l'expérience ne réussit pas avec une quantité plus forte; ou bien si le tube renferme déjà du charbon, provenant d'une explosion antérieure.

La binitrobenzine (quelques milligrammes), dans les mêmes conditions que ci-dessus, détone un peu plus vivement, avec une flamme blanche. Si l'on augmente un peu la dose, elle se vaporise d'abord; puis l'explosion a lieu. Au-dessus de cette dernière dose, la matière fuse; enfin, à dose encore plus forte, il n'y a plus rien d'apparent.

La naphtaline mononitrée, projetée à la dose de quelques milligrammes au fond d'un tube de verre rouge, dans l'azote, produit une flamme blanche et une légère détonation. A dose un peu plus forte, elle fuse, en développant seulement une flamme rouge. A dose plus forte encore, il n'y a plus rien d'apparent.

La naphtaline binitrée se comporte à peu près comme la binitrobenzine, avec une tendance plus marquée à ne produire qu'une flamme rouge.

La naphtaline trinitrée, à très petite dose, dans les mêmes conditions, détone plus nettement, avec flamme blanche. Si la dose est plus forte, la flamme est rouge. Au delà, le composé se borne à fuser.

On voit par ces observations quelle est la variété des modes de décomposition [1] des composés nitrés proprement dits, et comment ces modes divers dépendent de la température initiale de la décomposition. Dans le cas où le milieu ambiant offre une masse assez considérable pour absorber à mesure la chaleur produite, il n'y a ni déflagration, ni détonation. Cependant si un corps nitré, tel que l'acide picrique, en brûlant à l'air en grande masse, venait à échauffer la paroi de l'enceinte qui le contient à un degré suffisant pour que sa déflagration commençât, celle-ci pourrait concourir à élever davantage encore la température de l'enceinte, et le phénomène finirait parfois par se transformer en détonation.

Il suffirait même que celle-ci eût lieu sur un point isolé, soit dans un incendie, soit par une surchauffe locale de chaudière ou d'appareil, pour qu'elle pût donner lieu à l'onde explosive et se propager par influence dans la masse entière, en produisant une explosion générale.

---

(1) *Cf.* les décompositions multiples de l'azotate d'ammoniaque, dans mon livre *Sur la force des matières explosives*, Tome I, page 20.

ÉTUDE SUR LES ACÉTALS DES GLYCOLS;

Par M. H. LOCHERT.

INTRODUCTION.

M. Wurtz a fait connaître ([1]) un composé qu'il á obtenu par l'action du glycol sur l'aldéhyde acétique, et qu'il appelle l'*oxyde d'éthylène éthylidène*.

Plus tard, M. A. de Gramont, dans une Note présentée à l'Académie ([2]), annonçait la découverte d'une combinaison de l'aldéhyde acétique et du propylglycol ordinaire, sans faire d'ailleurs aucune étude de la fonction nouvelle.

Ces deux combinaisons, provenant de l'action des aldéhydes sur les glycols, étaient jusqu'à présent les seules connues.

Je me suis proposé d'étendre cette étude aux différentes aldéhydes et aux glycols supérieurs, de façon à compléter la série des acétals des glycols.

Ce travail comprend les trois Parties suivantes :

1° Étude des combinaisons de différentes aldéhydes avec le glycol éthylique;

2° Étude de l'action de quelques glycols supérieurs sur les aldéhydes;

3° Étude de l'action du brome sur différents termes de la série des acétals du glycol.

Avant d'aborder ces différentes questions, je prierai M. Friedel de vouloir bien agréer l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour les savants conseils qu'il m'a si gracieusement accordés, et sans lesquels il m'eût été difficile de mener à bonne fin cette étude.

([1]) Wurtz (*A.*, 120-328), *Comptes rendus*, t. LIII, p. 378.

([2]) A. de Gramont, *Comptes rendus*, 183, t. XCVII, p. 173.

Je remercie également MM. Morin et Sanson dont le concours obligeant m'a été très précieux.

PREMIÈRE PARTIE.

COMBINAISONS DES ALDÉHYDES ET DU GLYCOL.

ÉTUDES DES COMBINAISONS DE DIFFÉRENTES ALDÉHYDES AVEC LE GLYCOL ÉTHYLIQUE.

Dans l'exposé de son travail sur l'oxyde d'éthylène éthylidène, Wurtz nous fait savoir qu'un mélange d'aldéhyde acétique et de glycol éthylique, soumis durant huit jours à l'action du bain-marie, produit une combinaison avec élimination d'une molécule d'eau.

Ce résultat s'explique facilement en admettant que l'oxygène du groupement fonctionnel aldéhydique CHO s'est combiné à l'hydrogène des deux oxhydriles du glycol, pour donner naissance à de l'eau et à un composé qui ne diffère des acétals d'alcool monoatomique que par la liaison des deux groupements fonctionnels alcool. L'équation de la réaction est par conséquent

$$CH^3.CHO + \begin{array}{c} HO.CH^2 \\ | \\ HO.CH^2 \end{array} = CH^3.CH \begin{array}{l} \diagup O.CH^2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown O.CH^2 \end{array} + H^2O.$$

Cette façon d'envisager la réaction nous permet de l'étendre aux aldéhydes supérieures de formule générale R.CHO. En effet, si, comme je le suppose, c'est le groupement fonctionnel CHO de l'aldéhyde qui seul réagit, il devra en être de même pour tous les homologues supérieurs, quel que soit le radical R. La suite de mes expériences a, d'ailleurs, pleinement confirmé cette manière de voir.

Je me suis attaché, en premier lieu, à l'étude d'un procédé de préparation se rapprochant, le plus possible, des conditions théoriques.

L'eau, éliminée dans la réaction, agit en sens inverse de cette dernière; il fallait donc chercher à diminuer le plus possible son influence saponifiante. J'ai essayé successivement : le chlorure de zinc anhydre, l'acide sulfurique anhydre, l'acétate de soude fondu, l'acide acétique cristallisable.

L'emploi du chlorure de zinc et de l'acide sulfurique est impossible parce que ces deux composés provoquent la résinification partielle des aldéhydes; quant à l'acétate de soude fondu, il réagit aux températures élevées sur le glycol; de plus, il se produit une résinification partielle de l'aldéhyde par suite de la présence de traces de soude mises en liberté.

En dernier lieu, suivant le procédé indiqué par Geuther [1], dans son travail sur la formation directe des acétals par l'action des aldéhydes sur les alcools, j'ai ajouté une petite quantité d'acide acétique cristallisable au mélange de glycol et d'aldéhyde. Il se forme dans ce cas du glycol diacétique, et une proportion de la combinaison glycol et aldéhyde inférieure à celle obtenue dans le procédé suivant, qui a l'avantage de n'amener aucune transformation secondaire de matière première.

En mettant, ainsi que l'indique Wurtz, l'aldéhyde en présence d'un excès de glycol, l'eau provenant de la réaction est dissoute, et son influence saponifiante est d'autant plus diminuée que l'excès de glycol est plus considérable. Un grand nombre d'expériences m'ont prouvé que la proportion de 2^{mol} de glycol pour 1^{mol} d'aldéhyde est suffisante pour donner d'excellents résultats.

Dès lors, j'ai employé pour toutes les préparations de ce genre le procédé suivant :

Je mets en présence, dans un matras de Wurtz, 1^{mol} d'aldéhyde pour 2^{mol} de glycol; il y a toujours échauffe-

---

(1) Geuther, *A.*, 126-62.

ment du mélange, parfois même assez pour qu'il soit nécessaire de refroidir.

Le matras scellé est soumis ensuite à l'action d'une température constante, soit au bain-marie, soit au bain d'huile, pendant un temps qui varie de six à huit jours, suivant l'aldéhyde sur laquelle j'opère.

Il se forme deux couches : la couche supérieure contient la combinaison cherchée, l'aldéhyde non combinée, des traces d'eau et de glycol ; la couche inférieure est formée de glycol et d'eau issue de la réaction.

La couche supérieure est desséchée sur le chlorure de calcium, puis distillée ; elle abandonne la combinaison de glycol et d'aldéhyde absolument pure après deux fractionnements.

Ce procédé est général et ne subit que des modifications peu importantes dans les différents cas particuliers que nous allons passer en revue.

Combinaison de l'aldéhyde acétique et du glycol.

La préparation de cette combinaison a été faite par Wurtz, dont je vais rapidement résumer le travail.

Si l'on chauffe durant huit jours, au bain-marie, de l'aldéhyde avec un excès de glycol, les substances se mélangent sans que la masse brunisse, et, si l'on soumet ensuite ce produit à la distillation fractionnée, on recueille, vers 100°, un liquide aqueux, puis du glycol, mais en quantité moindre que celui employé à l'origine. On déshydrate le liquide distillé en premier lieu, avec le carbonate de potasse sec, et on purifie par une nouvelle distillation. On obtient alors un liquide incolore, limpide, d'une odeur perçante, rappelant celle de l'aldéhyde.

Poids spécifique à 0°, 1,0002.

Point d'ébullition 82°,5, sous la pression 765^{mm},8.

L'analyse et la densité de vapeur 3,103 répondent à la formule $C^4H^8O^2$ (densité théorique, 3,047.)

On voit que ce nouveau corps représente de l'aldéhyde ou de l'oxyde d'éthylène deux fois condensé; et on peut considérer sa formule de saturation comme une combinaison de ces deux substances. Si l'aldéhyde est de l'oxyde d'éthylidène, le nouveau corps sera de l'oxyde d'éthylène éthylidène.

Il est soluble dans une fois et demie son volume d'eau; mais on peut l'extraire de cette solution par le chlorure de calcium ou la potasse; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Wurtz décrit aussi l'action sur ce composé de l'acide azotique et de l'acide acétique, et termine en annonçant qu'il n'a pu obtenir la même combinaison par action directe de l'oxyde d'éthylène sur l'aldéhyde.

Cette dernière expérience suffit à démontrer que la réaction se passe entre le glycol et l'aldéhyde, sans passage intermédiaire par l'oxyde d'éthylène, suivant l'équation indiquée précédemment.

Combinaison de l'aldéhyde propionique et du glycol.

Préparation. — J'ai mis en présence

Aldéhyde propionique......	23^{gr} (1 mol.)
Glycol.....................	50^{gr} (2 mol.)

L'aldéhyde propionique bout à 44°, et les meilleurs rendements, pour toutes les préparations de ce genre, s'obtiennent, d'après mes expériences, en opérant à une température supérieure d'au moins 40° à 50° au point d'ébullition de l'aldéhyde employée.

Il se produit, par le mélange des substances, une élévation considérable de température, et il faut refroidir pour éviter la volatilisation d'une partie de l'aldéhyde.

La masse, mise en tube scellé, est abandonnée pendant six à sept jours au bain-marie. Il se forme deux couches

très distinctes à chaud, mais qui, à froid, se mélangent facilement par la moindre agitation.

A la distillation du mélange, il ne se dégage rien avant 96°; une portion considérable passe de 100° à 110°, puis le thermomètre s'élève rapidement et il ne distille plus que du glycol.

Les portions ayant distillé avant 110° sont desséchées sur le chlorure de calcium, puis fractionnées; la plus grande partie du liquide passe à la distillation de 105° à 107° qui, par un dernier fractionnement, donne un liquide bouillant à 106°, sous la pression 753mm,2. J'ai recueilli dans cette opération 30gr,2 de ce liquide, le rendement théorique étant 41gr,12. Ce liquide analysé a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,2205
Acide carbonique	0,4711
Eau	0,203

soit en centièmes :

Carbone pour 100	58,26
Hydrogène pour 100	10,23

Densité de vapeur prise à 180° *dans la vapeur d'aniline.*

Matière employée	0gr,1925
Volume du gaz	46cmc,2
Température	16°
Pression	748mm,2
Densité trouvée	3,46

Ces résultats concordent avec la formule $C^5H^{10}O^2$, ou, comme je le démontrerai plus loin, avec la formule de constitution

$$CH^3.CH^2.CH\begin{cases} O.CH^2 \\ \quad\vert \\ O.CH^2 \end{cases}$$

qui répond à

Carbone pour 100	58,82
Hydrogène pour 100	9,80
Densité de vapeur	3,53

Le liquide ainsi obtenu est incolore, très fluide, d'une odeur rappelant celle de l'aldéhyde propionique, bien que beaucoup moins forte et plus agréable.

Il est plus léger que l'eau; son poids spécifique à 0° est 0,9797. Il est soluble dans cinq fois son volume d'eau et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Le chlorure de calcium et la potasse le séparent de sa solution aqueuse.

Les propriétés chimiques de cette combinaison seront examinées comparativement avec celles des homologues supérieurs.

Combinaison de l'aldéhyde isobutylique et du glycol.

Dans une des expériences faites sur ce composé, j'ai fait réagir :

Aldéhyde isobutylique......	29gr (1 mol.)
Glycol......................	50gr (2 mol.)

Il s'est produit une élévation de température notable, un peu moindre, cependant, que dans les cas précédents. Après un jour de chauffe du mélange en matras scellé, au bain-marie, il s'est formé à la partie supérieure une légère couche qui va en augmentant pendant trois à quatre jours; après ce temps elle reste stationnaire quelle que soit la durée de l'action de la chaleur.

Le sixième jour, j'ai ouvert le matras, décanté la couche supérieure et desséché sur le chlorure de calcium; presque tout le liquide passe à la distillation de 120° à 130°. Un deuxième fractionnement m'a fourni un liquide bouillant de 124° à 126°; d'après l'analyse et la densité de vapeur, il correspond à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - CH \Big< \begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{matrix},$$

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

	gr
Matière employée...............	0,203
Acide carbonique...............	0,4601
Eau............................	0,1878

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100......	62,06	61,81
Hydrogène pour 100....	10,34	10,27

Densité de vapeur prise à 180° dans la vapeur d'aniline.

Matière employée..............	$0^{gr},0765$
Volume du gaz................	$15^{cmc},3$
Température..................	14°
Pression.....................	$747^{mm},1$
Densité théorique.............	4,016
Densité trouvée...............	4,13

Ce composé bout à 125° sous la pression $747^{mm},3$; il est incolore, très fluide, d'une odeur agréable qui rappelle celle de l'aldéhyde isobutylique.

Poids spécifique à 0°............ 0,9641

Il est soluble dans dix volumes d'eau et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Nota. — La couche inférieure obtenue dans la réaction ne renferme que des traces de la combinaison isobutylique et est formée presque exclusivement de glycol et d'eau.

Le rendement théorique dans cette expérience étant $46^{gr},77$, j'ai recueilli environ 33^{gr} de produit pur.

Combinaison de l'aldéhyde isovalérique et du glycol.

La préparation de cette combinaison a présenté des difficultés plus grandes que les précédentes. Tout en opérant d'après le procédé général, indiqué précédemment, je n'obtenais jamais que des rendements très faibles d'un produit distillant entre 140° et 150° et dont trois analyses ne m'avaient donné que des résultats peu satisfaisants. J'ai examiné plus attentivement les produits employés primitivement, et je crois pouvoir attribuer mes premiers insuccès à la proportion notable d'acide isovalérique contenu dans le valéral. Ce dernier, en effet, s'acidifie très

rapidement au contact de l'air; en conséquence, pour éviter la formation d'acide, il faudrait autant que possible opérer avec un produit fraîchement préparé et conservé à l'abri du contact de l'air.

Dans une de mes expériences, j'ai mis en présence

Aldéhyde isovalérique......	43^{gr} (1 mol.)
Glycol....................	62^{gr} (2 mol.)

Le mélange des matières premières produit un échauffement très notable qui, d'après mes observations, va en diminuant avec les différentes aldéhydes, à mesure que le poids moléculaire augmente. Le valéral bouillant à 92°,5, j'ai employé le bain d'huile à 130°; de même que pour l'aldéhyde isobutylique, il se forme deux couches, et la réaction est achevée après cinq ou six jours de chauffe; la couche supérieure forme environ la moitié de la masse totale.

Après dessiccation sur le chlorure de calcium, j'ai recueilli à la distillation les portions qui passent de 130° à 160°; un deuxième fractionnement a donné un produit distillant de 142° à 146° et qui, après un dernier fractionnement, bout à 145° sous la pression 758^{mm},4. Le rendement théorique étant 56^{gr}, j'ai recueilli 40^{gr},5 d'un liquide dont l'analyse et la densité de vapeur répondent à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH-CH^2-CH \langle \begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{matrix} .$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée...............	0,265
Acide carbonique...............	0,6255
Eau............................	0,261

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100......	64,61	64,38
Hydrogène pour 100....	10,76	10,94

Densité de vapeur prise à 180° dans la vapeur d'aniline.

Matière employée	$0^{gr},123$
Volume du gaz	$22^{cmc},5$
Température	18°
Pression	746^{mm}
Densité théorique	4,501
Densité trouvée	4,59

Le composé valérique est très fluide, incolore, d'une odeur analogue à celle du valéral, mais plus douce. Il est plus léger que l'eau dans laquelle il est très peu soluble (18^{vol} d'eau pour 1^{vol} de la combinaison), très soluble dans l'alcool et l'éther.

Poids spécifique à 0° 0,9437

Combinaison de l'aldéhyde œnanthylique et du glycol.

Il a fallu modifier légèrement le procédé général pour la préparation du composé œnanthylique. J'ai remarqué, en effet, dans mes premières expériences, que la couche supérieure distillait de 180° à 210° environ, sans pouvoir jamais arriver à établir un point d'arrêt d'une manière définitive. L'analyse des portions, passant à la distillation de 187° à 190°, répondait suffisamment à la formule $C^9H^{18}O^2$ de la combinaison cherchée; mais, plus tard, d'autres expériences m'ont prouvé que je n'avais qu'un mélange de glycol et d'œnanthol en partie polymérisé. Pour éviter ces inconvénients, j'ai ajouté quelques gouttes d'acide acétique au mélange primitif; dès lors, la polymérisation ne s'est plus produite, et j'ai obtenu nettement le composé œnanthylique.

Dans une opération j'ai mélangé :

Œnanthol	45^{gr} (1 mol.)
Glycol	50^{gr} (2 mol.)
Acide acétique cristallisable.	traces.

L'élévation de température est assez faible, cependant facile à constater. Le mélange a été chauffé au bain d'huile à 180°, car l'œnanthol bout à 151°. La séparation en deux couches se fait rapidement et la réaction est achevée après quatre jours de chauffe. La couche supérieure est lavée avec une dissolution faible de chlorure de calcium qui enlève les traces de glycol non combiné, puis desséchée sur le chlorure de calcium anhydre et distillée. A la distillation, il passe peu de liquide avant 196°; la fraction maximum s'obtient de 196° à 204°. Ces portions redistillées donnent un liquide bouillant vers 200°, incolore, fluide, possédant une légère odeur d'œnanthol et qui, d'après l'analyse, répond à la formule

$$C^6H^{13},CH\begin{cases} O.CH^2 \\ \quad\vert \\ O.CH^2 \end{cases}.$$

qui est celle de la combinaison œnanthylique. L'analyse a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée................	0,359
Acide carbonique................	0,895
Eau..............................	0,378

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100...	68,35	67,99
Hydrogène pour 100.	11,39	11,69

Ce composé est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Poids spécifique à 0°............. 0,9327

Nota. — Le rendement théorique de cette expérience étant 63^{gr}, j'ai obtenu $41^{gr},5$ de produit pur.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'étude de différentes réactions sur les combinaisons précédemment décrites m'ayant prouvé une analogie

complète de leurs propriétés chimiques, il m'a semblé préférable de les examiner comparativement entre elles.

Les principales actions que j'étudierai sont :

1° Action de l'eau et des alcalis,

2° Action de l'azotate d'argent ammoniacal,

3° Action des acides hydratés,

4° Action des acides anhydres,

5° Action du perchlorure de phosphore.

I. — *Action de l'eau et des alcalis.*

Nous venons de voir que l'eau, à froid, n'a aucune action sur les combinaisons des aldéhydes et du glycol; la solubilité va en diminuant à mesure que le poids moléculaire du composé augmente, et devient nulle lorsque l'eau contient soit du chlorure de calcium, soit de la potasse. J'ai employé souvent une solution aqueuse de chlorure de calcium pour laver les produits impurs des préparations et les débarrasser ainsi de petites quantités de glycol non combiné.

Lorsque l'on met le composé en présence d'un excès d'eau à température élevée, il y a réaction et il se produit, dans ce cas, une saponification totale. On prend, ordinairement, de 3^{vol} à 5^{vol} d'eau pour 1^{vol} de la combinaison, et l'on chauffe ce mélange, en tube scellé, pendant quelques heures au bain-marie. A l'ouverture du tube, il se dégage une forte odeur d'aldéhyde dont il se forme une couche à la partie supérieure du liquide; on la caractérise complètement par le point d'ébullition et la combinaison avec le bisulfite de soude. L'eau contient en dissolution du glycol, facilement séparé par l'évaporation de l'excès d'eau.

Cette saponification, déjà facile à 100°, est complète après une heure ou deux, si l'on élève la température à 125° ou 130°.

Les alcalis caustiques secs n'ont aucune action sur ces

combinaisons; les composés acétique et valérique bien desséchés n'ont subi à froid aucune saponification, après un contact de plusieurs heures avec de la potasse caustique solide. Si on laisse ces combinaisons en contact avec une dissolution aqueuse de potasse ou de soude, il se produit une saponification lente, mais totale, après vingt-quatre heures. La décomposition est instantanée si l'on chauffe à 100° au contact d'une dissolution aqueuse d'un alcali.

Toutes les combinaisons décrites ayant donné des résultats identiques, on peut considérer la réaction comme générale; elle s'exprime au reste facilement par l'équation suivante :

$$R.CH\begin{cases} O.CH^2 \\ \vert \\ O.CH^2 \end{cases} + H^2O = R.CHO + \begin{matrix} CH^2.OH \\ \vert \\ CH^2.OH \end{matrix}.$$

Les alcalis et l'eau produisent, dans ce cas, une simple hydratation.

II. — *Action de l'azotate d'argent ammoniacal.*

On sait que par l'ébullition d'une aldéhyde avec une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal il se produit une réduction rapide avec formation d'un miroir d'argent.

Cette propriété, étant inhérente à la fonction aldéhydique, doit évidemment disparaître, dans le cas des combinaisons d'aldéhydes et du glycol, puisque le groupement fonctionnel CHO a changé de nature.

En effet, il ne se produit aucune réduction, même après quelques minutes d'ébullition, mais si l'action de la chaleur est prolongée pendant vingt ou trente minutes, on voit le dépôt métallique se produire peu à peu, sans pourtant devenir aussi net que dans le cas des aldéhydes. Si l'on introduit quelques gouttes d'une solution aqueuse de potasse ou de soude dans le mélange en ébullition, le miroir d'argent se forme presque intantanément avec toute la netteté désirable.

Cette réaction s'explique d'elle-même par l'étude précédente de l'action de l'eau et des alcalis sur ces combinaisons. La saponification donne naissance à l'aldéhyde qui est la cause de la réduction ; on peut donc conclure qu'il n'y a aucune réaction directe entre l'azotate d'argent ammoniacal et les combinaisons des aldéhydes et du glycol.

III. — *Action des acides hydratés.*

J'ai étudié principalement l'action de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration.

1° *Acide chlorhydrique et combinaison acétique.* — Une molécule de la combinaison acétique étant mise en présence d'une molécule d'acide chlorhydrique de densité 1,2, contenant 40,36 pour 100 de son poids d'acide gazeux, il se produit deux couches qui se mélangent par agitation, en donnant une masse huileuse homogène, laquelle dégage une forte odeur d'aldéhyde. Cette masse, mise en tube scellé et abandonnée pendant deux heures au bain-marie, produit une matière noire, goudronneuse, en partie résinifiée.

Etendu d'eau et distillé, le produit de la réaction dégage, dans les premières parties, une odeur d'aldéhyde très forte ; puis de 108° à 111° on recueille environ les deux tiers du produit total, sous forme d'un liquide acide qui n'est autre chose que la combinaison moléculaire $HCl + 16H^2O$, bouillant à 110°. Enfin le thermomètre monte rapidement à 195° et il distille du glycol.

Dans une seconde expérience, au lieu de soumettre le mélange à l'action de la chaleur, je l'ai dissous dans son volume d'eau, agité à plusieurs reprises et distillé.

Les mêmes phénomènes, observés dans la première expérience, se reproduisent, mais plus nettement, car il n'y a plus de résinification. On obtient, dans les premières parties du liquide distillé, de l'aldéhyde acétique qui se com-

bine au bisulfite de soude; à 109°, la combinaison moléculaire $HCl + 16H^2O$; puis à 195°, du glycol.

L'expérience m'a prouvé que la résinification était le résultat de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde mise en liberté; déjà, à froid, un mélange d'acide chlorhydrique et d'aldéhyde s'échauffe et noircit; à 100°, au bain-marie, il y a formation de résines solides.

2° *Acide chlorhydrique et combinaison valérique.* — Une première expérience a été faite dans les conditions indiquées précédemment pour la combinaison acétique. Il n'y a pas mélange des deux couches; en agitant, à froid, on sent déjà une forte odeur de valéral; la couche supérieure diminue de volume, et la couche inférieure acide devient de plus en plus laiteuse; après deux heures de chauffe au bain-marie, la couche supérieure noircit, mais ne se résinifie pas comme dans le cas de l'acide acétique; la couche inférieure est légèrement brune et limpide.

J'ai distillé ces deux couches séparément.

La couche supérieure, étendue d'eau, donne à la distillation du valéral, qui surnage et qui se combine intégralement au bisulfite de soude. La couche inférieure distille de 108° à 112° en donnant la combinaison moléculaire $HCl + 16H^2O$; puis le thermomètre s'élève brusquement jusqu'à 196°, et on recueille du glycol.

Dans une deuxième expérience, j'ai opéré à froid en soumettant le mélange à une agitation prolongée ; après une heure de repos, on remarque toujours deux couches.

La couche supérieure distille presque totalement de 90° à 96°, et le liquide recueilli se combine au bisulfite de soude : c'est du valéral, dont le point d'ébullition est 92°,5. La couche inférieure, neutralisée par le carbonate de potasse, puis distillée, a fourni du glycol.

De ces différentes expériences, on peut conclure que l'acide chlorhydrique aqueux agit simplement comme hydratant : il produit une saponification comme dans le cas

de l'eau et des alcalis hydratés. La réaction se représente donc par l'équation

$$R.CH\begin{matrix}\diagup O.CH^2 \\ \quad | \\ \diagdown O.CH^2\end{matrix} + (HCl + nH^2O)$$
$$= R.CHO + C^2H^6O^2 + (HCl + n - H^2O).$$

3° *Acide sulfurique hydraté.* — J'ai repris les expériences précédentes d'hydratation, avec l'acide sulfurique étendu d'eau, sur les combinaisons isobutylique et œnanthylique.

A un mélange d'acide sulfurique et d'eau, j'ai ajouté un volume égal de la combinaison isobutylique et agité quelques instants; j'ai étendu d'eau et décanté le liquide supérieur qui a donné une combinaison immédiate avec le bisulfite de soude. Ce liquide n'est autre que l'aldéhyde isobutylique séparée par saponification.

La couche acide inférieure, saturée par la baryte, filtrée et évaporée, laisse un résidu sucré dont le point d'ébullition correspond à celui du glycol.

La saponification est moins rapide, mais aussi nette, si l'on emploie l'acide sulfurique étendu au dixième ; il vaut mieux, dans ce cas, abandonner le mélange en tube scellé au bain-marie, pendant quelques heures.

Une expérience, faite sur le composé œnanthylique, m'a donné, dans ces conditions, après deux heures de chauffe, une couche d'œnanthol presque incolore à la partie supérieure et du glycol en dissolution dans le liquide aqueux acide; j'ai caractérisé l'œnanthol par la combinaison avec le bisulfite de soude, et le glycol par son point d'ébullition, après saturation de l'acide.

Dans le cas de l'acide sulfurique, il y a donc encore simple saponification. Il est prudent de ne pas laisser se prolonger l'action de l'acide, car il se produit une résinification facile, surtout dans le cas des aldéhydes inférieures.

IV. — *Action des acides anhydres.*

Après avoir étudié l'action des acides hydratés, il m'a paru intéressant de connaître l'action de ces mêmes acides anhydres.

1° *Acide chlorhydrique.* — J'ai fait passer dans la combinaison œnanthylique, à froid, un courant d'acide chlorhydrique bien desséché sur la ponce sulfurique; après une demi-heure, la masse avait légèrement bruni sous l'influence du courant gazeux; à la distillation, le produit a passé de 197° à 201°, c'est-à-dire dans les limites du point d'ébullition de la combinaison œnanthylique pure. Il n'y a donc aucune réaction, à froid.

Dans une seconde expérience, j'ai fait passer le courant de gaz chlorhydrique sec dans un tube chauffé à 150°, contenant la combinaison œnanthylique, et communiquant avec un deuxième tube plongé dans l'eau froide.

Après quelques instants, la masse a bruni et il s'est condensé dans le tube refroidi un liquide incolore légèrement huileux.

Ce liquide, dont la plus grande portion passe à la distillation de 128° à 130°, était soluble dans l'eau, neutre au goût, propriétés appartenant à la monochlorhydrine du glycol.

Après une réaction de une heure environ, le composé en expérience était brun foncé, et avait diminué du tiers; soumis à la distillation, il a donné d'abord de l'aldéhyde œnanthylique, puis des produits de polymérisation jusqu'à 195°; à cette température, la masse se charbonne complètement.

Cette réaction peut donc se représenter par l'équation

$$C^6H^{13}.CH\begin{cases} O.CH^2 \\ \quad | \\ O.CH^2 \end{cases} + HCl = C^7H^{14}O + \begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}.$$

Une molécule d'acide chlorhydrique a réagi sur une molécule de la combinaison œnanthylique en donnant

naissance à de l'aldéhyde œnanthylique et à la monochlorhydrine du glycol.

2° *Acide acétique cristallisable.* — Wurtz avait déjà fait l'expérience à 140° en tube scellé, avec la combinaison acétique, et avait obtenu de l'aldéhyde éthylique et du glycol diacétique.

J'ai repris cette expérience dans les mêmes conditions avec les combinaisons isobutyrique et valérique; les résultats sont identiques à ceux de Wurtz : j'ai obtenu l'aldéhyde régénérée et la diacétine du glycol bouillant à 187°.

V. — *Action du perchlorure de phosphore.*

L'étude de cette réaction a été faite sur les combinaisons acétique et œnanthylique.

1° *Combinaison acétique.* — La réaction se produit en ajoutant, lentement et par petites portions, le perchlorure de phosphore au composé acétique que l'on met dans un matras ou un ballon à long col, afin de pouvoir facilement refroidir. Chaque addition de perchlorure développe un grand dégagement de chaleur et une forte odeur d'aldéhyde.

Dans une première expérience, j'ai employé :

Combinaison acétique...............	10gr
Perchlorure de phosphore..........	24gr

Le perchlorure se dissout à mesure et le produit de la réaction est incolore; par distillation la masse noircit immédiatement, et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Une deuxième expérience, faite sur la même quantité de matière, a donné une masse épaisse incolore, à laquelle j'ai ajouté environ trois fois son volume d'eau; il s'est produit aussitôt une séparation du mélange, en deux couches distinctes. La couche supérieure, agitée avec le bisulfite de soude, se combine en partie, ce qui indique

une formation d'aldéhyde. La portion non combinée, lavée à l'eau dans laquelle elle est insoluble, desséchée sur le chlorure de calcium et distillée, donne un liquide huileux d'une odeur éthérée et d'une saveur douce, bouillant de 82° à 84°. Le point d'ébullition et les propriétés physiques de ce corps nous montrent que nous avons affaire au chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$, ou liqueur des Hollandais.

La couche inférieure n'est autre chose qu'une dissolution aqueuse d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique; la réaction se représente donc par l'équation

$$CH^3.CH\begin{cases}O.CH^2\\ \vert \\ O.CH^2\end{cases} + PCl^5 = CH^3.CHO + POCl^3 + C^2H^4Cl^2.$$

L'oxychlorure formé est décomposé par l'eau en acide phosphorique et acide chlorhydrique. On recueille une quantité d'aldéhyde très faible à cause de sa grande volatilité qui occasionne des pertes considérables durant l'opération.

2° *Combinaison œnanthylique.* — Dans le but de prouver plus nettement la formation des aldéhydes dans la réaction du perchlorure de phosphore, j'ai choisi la combinaison qui pût fournir une aldéhyde de poids moléculaire élevé. J'ai pris l'aldéhyde œnanthylique qui bout à 151°. J'ai obtenu un rendement presque théorique dans l'opération suivante, faite sur la combinaison œnanthylique.

Combinaison œnanthylique........	15 gr
Perchlorure de phosphore.......	20
Œnanthol recueilli...............	7,5
» (théorie)..............	10,82
Chlorure d'éthylène recueilli......	7,8
» (théorie).....	9,39

Nota. — Dans les expériences avec le perchlorure, il faut avoir soin d'opérer toujours avec un petit excès du composé minéral pour achever la réaction.

Conclusions. — De l'étude précédente des principales réactions des combinaisons d'aldéhydes avec le glycol, il ressort une analogie complète de ces composés et des acétals d'alcool monoatomique.

Voici, en effet, les propriétés principales des acétals d'alcool monoatomique, étudiés par Wurtz [1] et Beilstein [2] :

1° Ils sont considérés comme le produit de la réaction d'une molécule d'aldéhyde sur deux molécules d'alcool monoatomique avec élimination d'une molécule d'eau. La réaction est représentée par l'équation

$$R.CHO + 2C^2H^6O = R.CH\begin{cases} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{cases} + H^2O.$$

Ce procédé de préparation a été appliqué, surtout, par Geuther [3] et Alsberg [4] dans leurs études sur les acétals valériques et amylidéniques.

2° Ce sont des liquides très fluides, d'une odeur aromatique et d'une grande stabilité ; difficilement solubles dans l'eau, le chlorure de calcium les sépare de leur solution aqueuse.

3° Les solutions aqueuses des alcalis ne les attaquent qu'à l'ébullition avec difficulté ; quant aux alcalis caustiques secs, ils n'ont aucune action à froid.

4° L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique les décomposent après un contact prolongé, et le composé noircit par suite de la résinification partielle de l'aldéhyde mise en liberté.

5° Soumis à l'action de la chaleur en tube scellé en présence d'acide acétique cristallisable, ils se décomposent en aldéhyde et éther acétique correspondant aux alcools.

---

(1) Wurtz, *A.*, 100, 116; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 370.

(2) Beilstein, *A.*, 112, 239.

(3) Geuther, *A.*, 126, 62.

(4) Alsberg, *J.*, 1864, 485.

6° Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur les acétals en donnant l'éther monochloré et le chlorure d'éthyle.

Si nous comparons ces propriétés à celles des combinaisons des aldéhydes et du glycol, nous trouvons une analogie complète dans les réactions du même genre.

1° Ils s'obtiennent par réaction directe de 1^{mol} d'aldéhyde sur 1^{mol} de glycol (alcool diatomique), avec élimination de 1^{mol} d'eau.

2° Ce sont des liquides très fluides, d'une odeur aromatique, de stabilité un peu moindre que les acétals d'alcool monoatomique; à part les premiers termes de la série, ils sont difficilement solubles dans l'eau; le chlorure de calcium les sépare de leur solution aqueuse.

3° Les solutions aqueuses des alcalis les attaquent lentement à froid et les décomposent immédiatement à l'ébullition; quant aux alcalis caustiques secs, ils n'ont aucune action à froid.

4° L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique les décomposent à froid, après un contact d'une heure environ, en donnant l'aldéhyde et le glycol.

5° L'acide chlorhydrique anhydre et l'acide acétique cristallisable donnent, par réaction à température élevée, l'aldéhyde non altérée et l'éther du glycol correspondant à l'acide.

6° Le perchlorure de phosphore, par réaction à froid, donne l'aldéhyde et le chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais.

Certaines de ces réactions, plus complètes que dans le cas des acétals d'alcool monoatomiques, s'expliquent par la stabilité moins grande des composés nouveaux. Nous pouvons, par conséquent, considérer les combinaisons décrites comme de véritables acétals du glycol.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE QUELQUES GLYCOLS SUPÉRIEURS SUR LES ALDÉHYDES.

Les expériences décrites précédemment nous montrent la propriété des aldéhydes de formule générale R.CHO de former des combinaisons du genre acétal avec le glycol.

Dans ce cas, les deux oxhydriles appartiennent à des carbones voisins et les groupements fonctionnels alcools sont primaires. Il était intéressant de connaître le résultat de l'action de ces mêmes aldéhydes sur d'autres glycols dans lesquels ces conditions sont changées ; que les oxhydriles appartiennent à des carbones non voisins, ou que les groupements fonctionnels alcools soient secondaires, tertiaires ou mixtes.

J'ai démontré l'existence des combinaisons de glycols normaux supérieurs biprimaires et d'aldéhydes, en faisant connaître celles du propylglycol normal et de différentes aldéhydes. L'étude de ces composés nous montrera leur parfaite analogie avec les acétals du glycol ordinaire.

Le deuxième cas a été élucidé en partie par M. A. de Gramont dans son travail sur la combinaison du propylglycol ordinaire primaire secondaire et de l'aldéhyde acétique.

Pour compléter cette étude, j'ai examiné l'action du glycol isobutylique primaire tertiaire et celle de la pinacone glycol bitertiaire sur différentes aldéhydes.

J'ai rencontré de grandes difficultés dans la préparation de ces glycols supérieurs, surtout dans celle du glycol amylique secondaire tertaire, dont je n'ai pu obtenir une quantité suffisante pour en faire l'étude.

COMBINAISONS DU PROPYLGLYCOL NORMAL ET DES ALDÉHYDES.

Le propylglycol normal sur lequel j'ai opéré a été ob-

tenu comme produit accessoire de la fermentation butyrique et bout à la température de 216°.

La préparation générale des combinaisons de ce glycol et des aldéhydes est la même que dans le cas du glycol ordinaire ; cependant on remarque immédiatement que la réaction est plus rapide et plus facile. En effet, par le mélange des substances, on obtient une élévation de température beaucoup plus considérable ; la durée de la réaction est aussi notablement diminuée et les rendements dans les diverses opérations sont presque théoriques. Les composés obtenus sont très stables ; ils résistent à l'action des différents réactifs beaucoup mieux que ceux du glycol ordinaire.

On peut conclure de ces propriétés que le fait de l'écartement des oxhydriles, loin d'être une cause contraire à la réaction, ne fait qu'en augmenter la facilité. M. Béhal (1) a montré, d'ailleurs, par la préparation de l'oxyde dérivé de l'hexylglycol normal, que la réaction entre les oxydriles écartés par des carbones dans les composés à chaîne normale se fait avec facilité.

Il est, par conséquent, fort probable que l'on obtiendra facilement les combinaisons de la plupart des glycols normaux biprimaires et des différentes aldéhydes, combinaisons qui ne seront que les homologues supérieurs de celles du glycol ordinaire.

J'ai étudié principalement les combinaisons des aldéhydes acétique, isovalérique, œnanthylique.

I. — *Combinaison acétique.*

Cette combinaison a été obtenue en faisant réagir

Propylglycol normal........	35gr (2 mol.)
Aldéhyde acétique.........	12gr (1 mol.)

(1) Béhal, Thèse inaug. Paris, 1888.

Après six jours de chauffe au bain-marie, en matras scellé, on obtient un liquide incolore, homogène, dont la moitié environ passe à la distillation de 100° à 125°; puis le thermomètre monte rapidement et l'on recueille du propylglycol normal à 216°. Les premières portions, desséchées sur le chlorure de calcium et redistillées, donnent un liquide incolore, très limpide, possédant une légère odeur d'aldéhyde et qui distille de 110° à 112°, sous la pression 768^{mm},6.

L'analyse et la densité de vapeur correspondent à la formule brute $C^5H^{10}O^2$.

	gr
Matière analysée	0,207
Acide carbonique	0,445
Eau	0,186

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100	58,82	58,62
Hydrogène pour 100	9,80	9,98

Densité de vapeur, prise à 180°, *dans la vapeur d'aniline.*

Matière employée	0^{gr},1395
Volume du gaz	30^{cmc},6
Température du gaz	6°,3
Pression	754^{mm},3
Densité théorique	3,53
Densité trouvée	3,62

Cette combinaison est isomérique avec celle du glycol ordinaire et de l'aldéhyde propionique; sa formule de constitution est

$$CH^3.CH\begin{matrix} / \; O.CH^2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^2 \\ \quad\quad | \\ \backslash \; O.CH^2 \end{matrix}$$

Les points d'ébullition de ces deux isomères ne sont distants que de 5° à 6°.

Ce composé du propylglycol est soluble dans une fois et demie son volume d'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Le chlorure de calcium, la potasse, la soude le séparent de sa solution aqueuse :

Poids spécifique à 0°.............	0,9911

Les propriétés chimiques étant analogues à celles des acétals du glycol ordinaire, j'en ferai une étude succincte comparativement avec celles des autres composés du propylglycol normal.

II. — *Combinaison isovalérique.*

Cette combinaison s'obtient par l'action du propylglycol normal, 35^{gr} (2^{mol}), sur le valéral, 20^{gr} (1^{mol}). Le matras scellé a été chauffé au bain d'huile à 125°. Après le premier jour, il s'est produit deux couches; la couche supérieure a augmenté jusqu'au quatrième jour et la durée totale de la réaction a été de cinq jours.

La couche supérieure, décantée, desséchée sur le chlorure de calcium, puis fractionnée, distille de 160° à 170°.

Un deuxième fractionnement donne un liquide incolore, limpide, très fluide, possédant une légère odeur de valéral et qui distille de 164° à 166° sous la pression 754^{mm},3.

L'analyse et la densité de vapeur répondent à la formule $C^8H^{16}O^2$.

	gr
Matière analysée	0,374
Acide carbonique.................	0,912
Eau	0,383

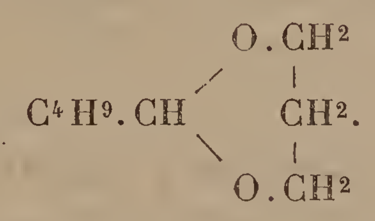
soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100...	66,66	66,50
Hydrogène pour 100.	11,11	11,37

Densité de vapeur, prise à 213°, dans la vapeur de diéthylaniline.

Matière employée	$0^{gr},105$
Volume du gaz	$18^{cc},8$
Température	9°
Pression	$752^{mm},5$
Densité trouvée	5,03
Densité théorique	4,98

La formule de constitution est



Ce composé est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Poids spécifique à 0° 0,9445

III. — *Combinaison œnanthylique.*

J'ai fait l'étude de cette combinaison dans le but de vérifier, par analogie, l'existence du composé œnanthylique du glycol ordinaire, dans la préparation duquel il s'est produit, ainsi que je l'ai exposé précédemment, des phénomènes de polymérisation de l'œnanthol.

Il n'en est plus de même lorsqu'on opère sur le propylglycol normal ; la réaction se produit facilement avec élévation très notable de température, par le simple mélange de l'œnanthol et du propylglycol.

L'expérience a été faite sur :

Propylglycol normal	30^{gr} (2^{mol})
Œnanthol	20^{gr} (1^{mol})

Après quatre jours de chauffe au bain d'huile, en matras scellé, à la température de 160°, la séparation en deux couches a été complète. La couche supérieure distille de 205° à 220°; et, dans un deuxième fractionne-

ment, la plus grande partie du liquide passe à la distillation de 215° à 217°, sous la pression $745^{mm},4$.

Les résultats de l'analyse sur ces portions correspondent à la formule $C^{10}H^{20}O^2$.

Matière analysée.................	0gr,163
Acide carbonique.................	0,416
Eau..............................	0,174

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Carbone pour 100.....	69,76	69,60
Hydrogène pour 100...	11,62	11,86

Le liquide obtenu est incolore, très limpide, fluide, possédant une odeur analogue à celle de l'œnanthol, mais plus agréable. Il est plus léger que l'eau.

Poids spécifique à 0°............ 0,9331

Il est insoluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant une odeur très tenace ; soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa formule de constitution est

$$C^6H^{13}.CH\begin{matrix} \diagup O.CH^2 \\ \,| \\ CH^2. \\ \,| \\ \diagdown O.CH^2 \end{matrix}$$

Propriétés chimiques.

L'étude des combinaisons du propylglycol normal et des aldéhydes montre une analogie complète dans leurs propriétés chimiques. Je rappellerai succinctement ces propriétés, en m'arrêtant seulement aux principales.

1° *Action de l'eau et des alcalis.* — L'eau, à froid, n'a aucune action sur ces composés, même après un contact très prolongé.

A chaud, à la température du bain-marie, en tube scellé ou par ébullition à l'air libre, au contact de l'eau, il se produit une saponification très lente, mais complète, après quelques heures.

Cette saponification est plus difficile que pour les combinaisons du glycol ordinaire; cependant elle se produit facilement, en tube scellé, à la température de 125° à 130°. L'aldéhyde passe à la distillation avec les premières portions d'eau, et on retrouve le glycol dans les parties plus élevées.

Les alcalis caustiques n'ont pas d'action. En solution aqueuse, à froid, ils séparent la combinaison de sa dissolution aqueuse sans décomposition; mais si le contact se prolonge, il se produit une saponification lente qui est presque totale après deux ou trois jours. La saponification est immédiate, à l'ébullition, en présence des alcalis en solution aqueuse.

Ces phénomènes expliquent l'action de l'azotate d'argent ammoniacal; il se produit une réduction presque nulle en présence de l'eau à l'ébullition, tandis que la formation du miroir d'argent est très rapide lorsque l'on opère en présence d'une petite quantité de potasse ou de soude. La réduction est produite par suite de la saponification, plus ou moins rapide, de la combinaison en expérience.

2° *Action des acides.* — Les phénomènes de saponification par les acides hydratés se retrouvent ici dans les mêmes conditions.

J'ai opéré, en premier lieu, à froid sur l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en présence d'un volume égal de la combinaison valérique. Il se produit un mélange intime qui, après une agitation de quelques minutes, devient laiteux et dégage une forte odeur de valéral; à la partie supérieure il se sépare une couche liquide, laquelle, après un lavage par l'eau, se combine intégralement au bisulfite de soude. La formation du valéral provenant de la saponification est donc évidente. Après avoir étendu d'eau la couche inférieure, j'ai séparé l'acide par l'hydrate de baryte, puis distillé; les dernières portions passent à la distillation de 212° à 220°, c'est-à-dire dans les

mêmes limites que le propylglycol normal dont le point d'ébullition est à 216°.

Dans une deuxième expérience, l'acide sulfurique étendu au dixième a été mis en tube scellé avec la moitié de son volume de la combinaison acétique, et chauffé durant six heures au bain-marie. Il s'est produit une légère coloration ; mais j'ai retrouvé cependant une grande partie de l'aldéhyde et tout le glycol provenant de la combinaison saponifiée.

Acide acétique cristallisable. — J'ai cru devoir compléter l'étude de l'action des acides par celle de l'action d'un acide anhydre.

A cet effet, j'ai opéré sur :

Acide acétique cristallisable.........	10gr
Combinaison acétique du propylglycol.	12gr

c'est-à-dire la quantité théorique d'acide nécessaire pour la transformation en propylglycol diacétique. Il ne se produit aucune réaction à froid ; le mélange chauffé en tube scellé à 140°, pendant dix heures, reste homogène ; à l'ouverture du tube, il se dégage une forte odeur d'aldéhyde valérique. Par distillation, j'ai recueilli, jusqu'à 120°, un mélange complexe d'aldéhyde acétique, d'acide acétique, d'eau et de combinaison acétique non attaquée ; puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 203° ; de 203° à 206° il passe à la distillation un liquide d'odeur acétique assez agréable, légèrement sirupeux et qui est le propylglycol normal diacétique.

N'ayant mis que la quantité théorique d'acide, la réaction n'a pas été totale, parce que, comme dans toutes les réactions de ce genre, il y a une limite d'éthérification.

Une deuxième expérience, dans laquelle j'ai employé un excès d'acide acétique, m'a fourni la quantité presque théorique de diacétine.

3° *Action du perchlorure de phosphore.* — J'ai étudié l'action de ce réactif sur la combinaison acétique du

propylglycol normal. Dans cette opération j'ai employé :

Combinaison acétique............ 12^{gr}
Perchlorure de phosphore.......... 27^{gr}

La quantité théorique du perchlorure qui doit entrer en réaction est de 25^{gr} ; mais nous avons vu dans les expériences analogues, faites sur les combinaisons du glycol ordinaire, qu'un excès était nécessaire.

J'ai ajouté le perchlorure par petites portions à la combinaison acétique contenue dans un matras à long col, refroidi dans un mélange de glace et de sel. Les premières portions de perchlorure se dissolvent rapidement en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur; quand la quantité totale est ajoutée, il ne reste plus au fond du matras que l'excès insoluble; grâce au refroidissement, il ne s'est échappé qu'une faible quantité d'aldéhyde pendant l'opération.

Pour décomposer l'oxychlorure de phosphore formé dans la réaction, j'ai ajouté de la glace, par petits morceaux, afin d'éviter l'échauffement de la masse. Il se produit deux couches, dont la supérieure est huileuse et légèrement colorée ; traitée par le bisulfite de soude, elle se combine en partie, tandis que le reste se sépare.

La partie combinée n'est autre chose que de l'aldéhyde acétique ; la partie plus lourde, bien lavée à l'eau et séchée sur le chlorure de calcium, a passé à la distillation entre 117° et 122°, c'est-à-dire dans les limites de la température d'ébullition du chlorure de propylène normal (119°).

La couche inférieure aqueuse renferme en dissolution l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition de l'oxychlorure par l'eau.

L'action du perchlorure de phosphore peut donc se représenter par l'équation

$$CH^3.CH\begin{matrix}\diagup O.CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ \diagdown O.CH^2\end{matrix} + PCl^5 = CH^3.CHO + \begin{matrix}CH^2.Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.Cl\end{matrix} + POCl^3.$$

Conclusions. — En résumé, les propriétés chimiques des combinaisons aldéhydiques du propylglycol normal présentent une analogie complète avec celles du glycol ordinaire.

Les résultats obtenus :

1° Préparation des combinaisons,
2° Action de l'eau et des alcalis,
3° Action des acides anhydres et hydratés,
4° Action du perchlorure de phosphore,

ne peuvent s'expliquer qu'en admettant l'homologie des deux séries de composés.

GLYCOLS SUPÉRIEURS MIXTES.

I. — *Isopropylglycol de Wurtz* $CH^3-CH.OH-CH^2.OH$.

L'action de ce glycol primaire-secondaire sur l'aldéhyde acétique a été étudiée par M. A. de Gramont ([1]).

En laissant un mélange à poids égaux d'aldéhyde acétique et d'isopropylglycol de Wurtz soumis, durant deux jours, à la température de 160°, il a obtenu un produit bouillant vers 93°, incolore, réfringent, d'une odeur éthérée agréable, peu soluble dans l'eau et moins dense qu'elle.

Il considère ce corps comme étant le propylène-acétal formé d'après l'équation

$$CH^3.CHO + C^3H^8O^2 = H^2O + CH^3.CH\begin{cases} O.CH-CH^3 \\ \quad\;\;| \\ O.CH^2 \end{cases}.$$

Ce composé est saponifié par l'eau, d'après la réaction inverse à celle qui lui a donné naissance. Il n'a pu l'obtenir complètement pur par le procédé direct, probablement à cause du peu de stabilité du corps.

Il ne se produit rien par action directe de l'oxyde de propylène non normal sur l'aldéhyde.

([1]) A. DE GRAMONT, *Comptes rendus*, 1883, t. XCIII, p. 173; *Bl. C*, 41, 361.

II. — *Glycol isobutylique* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle COH\text{-}CH^2.OH$.

Nous venons de voir que la présence, dans le glycol, d'un groupement fonctionnel alcool secondaire n'empêchait pas la formation de composés du genre acétal.

Il reste à examiner le cas de l'action des aldéhydes sur un glycol renfermant un groupement tertiaire. J'ai choisi, pour cette étude, le glycol isobutylique primaire-tertiaire.

J'ai préparé ce glycol de deux façons différentes :

1° Par distillation fractionnée des résidus d'une fermentation alcoolique de dattes; M. Morin, dont les travaux sur les fermentations sont bien connus, a bien voulu mettre à ma disposition une certaine quantité de ces résidus. D'après ses indications, j'ai séparé environ 20gr d'un produit bouillant de 176° à 180°.

Les rendements en glycol isobutylique sont excessivement faibles, puisque M. Morin, en opérant sur les résidus provenant d'une fermentation de 100kg de sucre, n'a obtenu que 150gr de glycol isobutylique bouillant de 176° à 178°.

2° J'ai employé le procédé général de préparation des glycols, indiqué par Zeller et Heufner (1), c'est-à-dire l'action d'une solution concentrée de carbonate de potasse sur le bromure du carbure dont on veut avoir le glycol. Ce procédé a été appliqué dans le cas particulier du glycol isobutylique par Névolé (2), qui annonce, d'ailleurs, des rendements très faibles.

J'ai fait chauffer au réfrigérant ascendant 250gr de bromure d'isobutylène bouillant de 145° à 150° (le point d'ébullition du bromure tout à fait pur étant 148°-149°) en présence d'une solution concentrée de carbonate de potasse. Après le dixième jour, le bromure avait totale-

(1) Zeller et Heufner, *BL*, 23, 110.

(2) Névolé, *BL*, 27, 63.

ment disparu. Par la distillation fractionnée du mélange, j'ai séparé environ 25gr de glycol isobutylique bouillant de 175° à 180° et de l'aldéhyde isobutylique.

Le même procédé, appliqué au bromure d'amylène, dans le but d'obtenir le glycol amylique secondaire-tertiaire de Wurtz, ne m'a fourni que de la méthylisopropylacétone bouillant à 94°.

Le glycol isobutylique ainsi obtenu m'a servi à l'étude de l'action sur les aldéhydes acétique et isovalérique.

1° *Aldéhyde acétique.* — J'ai mis en présence :

Glycol isobutylique................	16gr
Aldéhyde acétique.................	4gr

Le mélange, effectué dans les mêmes proportions que dans les cas précédents, s'est fait sans échauffement sensible ; je l'ai mis en tube scellé et abandonné pendant six jours au bain-marie.

La masse restée homogène avait pris, par l'action de la chaleur, une teinte rougeâtre. A l'ouverture du tube, il s'est dégagé une odeur analogue à celle de l'aldéhyde crotonique : le produit de la réaction distille régulièrement de 95° à 140°, en donnant un mélange liquide qui se sépare en deux couches ; puis le thermomètre s'élève très rapidement à 175°, température à laquelle on recueille du glycol isobutylique.

Les portions, distillées de 95° à 140°, sont ensuite séparées ; la couche supérieure, légèrement brune, est séchée sur le chlorure de calcium, puis redistillée ; j'ai recueilli, de 102° à 108°, un liquide ayant absolument l'odeur d'aldéhyde crotonique et qui se combine intégralement au bisulfite de soude. La couche inférieure est un mélange de glycol isobutylique et d'eau que j'ai ajouté aux portions recueillies de 175° à 180°. Ces portions desséchées représentent la presque totalité du glycol primitivement employé.

Il résulte de cette expérience qu'il n'y a pas eu réaction

entre l'aldéhyde et le glycol, et que l'action prolongée de la chaleur a opéré, en présence du glycol isobutylique, la transformation, facile d'ailleurs, de l'aldéhyde acétique en aldéhyde crotonique avec élimination d'eau.

2° *Aldéhyde isovalérique.* — J'ai voulu confirmer le résultat de l'expérience précédente en essayant l'action de l'aldéhyde isovalérique sur le glycol isobutylique, préparé dans des conditions différentes.

En effet, l'aldéhyde acétique, sous des influences même très faibles, subit des transformations qui peuvent changer les conditions de l'expérience; et la présence d'une impureté quelconque dans le glycol a pu suffire pour provoquer la formation de l'aldéhyde crotonique.

Le glycol isobutylique employé dans cette expérience est celui préparé par le procédé de Névolé.

J'ai mis en présence :

Glycol isobutylique................	20^{gr}
Aldéhyde isovalérique..............	10^{gr}

Il ne se produit pas d'échauffement par le mélange des matières premières, et le valéral forme, avec le glycol, une masse homogène. Ce mélange, chauffé dans un tube scellé, pendant quatre jours à la température de 124°-130°, ne s'est pas séparé en deux couches, comme nous l'avons remarqué dans toutes les combinaisons du valéral et des glycols; le liquide est resté limpide et incolore.

La masse entière passe à la distillation de 90° à 185° et se sépare en deux couches; j'ai ajouté une petite quantité d'eau pour opérer une séparation totale. La couche inférieure s'est dissoute avec une grande facilité, et la couche supérieure, représentant à peu près le volume total de valéral primitivement employé, a continué à surnager. Cette couche supérieure, séchée sur le chlorure de calcium et distillée, abandonne environ les deux tiers du liquide de 90° à 100°; le reste passe à la distillation de 100° à 170°, sans que l'on puisse remarquer de point d'arrêt.

Tout ce liquide, traité par le bisulfite de soude, donne une combinaison immédiate; ce qui prouve qu'il est formé de valéral mélangé d'une quantité minime d'impuretés provenant de l'action de la chaleur sur le valéral primitif.

La couche aqueuse inférieure contient le glycol isobutylique non attaqué.

Ces résultats confirment l'expérience faite sur l'aldéhyde acétique; il ne s'est produit aucune combinaison, bien que les conditions d'expérience restassent les mêmes que celles dans lesquelles on obtient les combinaisons précédemment décrites du valéral.

III. — *Pinacone* $C^6H^{14}O^2$.

La pinacone est considérée comme glycol bitertiaire, tout en présentant souvent des propriétés différentes de celles des glycols.

Nous venons de voir qu'il n'y avait point formation de combinaisons entre les aldéhydes et le glycol isobutylique primaire-tertiaire; avant d'attribuer au groupement fonctionnel tertiaire cette propriété négative, il m'a semblé utile d'essayer ce genre de réaction sur la pinacone, dans laquelle nous trouvons deux groupements tertiaires.

J'ai opéré sur un mélange de

Pinacone...........................	30^{gr} (2^{mol})
Aldéhyde acétique.................	12^{gr} (1^{mol})

La pinacone se dissout dans l'aldéhyde sans aucune élévation de température; ce mélange, maintenu pendant dix jours en matras scellé au bain-marie, n'a pas changé d'aspect.

A l'ouverture du matras, il s'est dégagé une forte odeur d'aldéhyde et, par la distillation fractionnée, j'ai recueilli, avant 60°, la quantité totale d'aldéhyde mise en réaction. Au-dessus de cette température, il ne distille plus que de la pinacone.

Aucune réaction ne s'est donc produite entre l'aldéhyde et la pinacone.

Pour savoir si une température plus élevée pouvait favoriser la réaction, j'ai porté le mélange à 125°, mais la pression énorme exercée par l'aldéhyde a fait éclater le matras.

Dans une troisième expérience, faite avec l'aldéhyde isobutylique, j'ai mélangé :

Pinacone	30^{gr}
Aldéhyde isobutylique	10^{gr}

de façon à laisser un grand excès de pinacone.

Le matras scellé a été chauffé huit jours au bain d'huile à 125°; après ce temps, j'ai retrouvé environ 9^{gr} d'aldéhyde et la pinacone non altérée. Il y a donc encore, dans ce cas, absence de combinaison.

Conclusions. — L'examen de l'action des aldéhydes sur les glycols mixtes ou bitertiaires prouve, en définitive, que :

1° Dans le cas du glycol isopropylique primaire-secondaire, on obtient un produit difficile à isoler et dont la stabilité est moindre que celle des combinaisons des glycols primaires;

2° Avec le glycol isobutylique primaire-tertiaire et la pinacone bitertiaire, il est impossible d'obtenir la combinaison avec les aldéhydes, au moins par réaction directe.

J'ajouterai, en terminant, que, jusqu'à présent, on ne connaît aucun acétal d'alcool mono-atomique secondaire ou tertiaire. Je ne sais si leur préparation a jamais été tentée; en tous cas, je me propose d'examiner la question pour confirmer, si possible, les conclusions précédentes.

COMPLÉMENTS A L'ÉTUDE DES COMBINAISONS DU GENRE ACÉTAL.

Les alcools mono-atomiques donnent avec les aldéhydes des combinaisons désignées sous le nom d'*acétals*. On sait que ces corps, étudiés par un grand nombre de chimistes, s'obtiennent par élimination de 1^{mol} d'eau dans la réaction de 1^{mol} d'aldéhyde sur 2^{mol} d'alcool mono-atomique.

Je viens de décrire une série de composés du même genre obtenus par l'action de divers alcools diatomiques ou glycols sur les aldéhydes. Par la réaction qui leur donne naissance et leurs propriétés chimiques, ils sont analogues aux acétals d'alcools mono-atomiques.

On remarque, cependant, que les acétals des glycols sont moins stables que ceux des alcools mono-atomiques, d'après l'étude comparative des propriétés chimiques faite précédemment.

MM. Harnitzky et Menschoutkine [1] ont étendu à un alcool tri-atomique, la glycérine, cette propriété de former avec les aldéhydes des combinaisons du genre acétal; ils ont désigné ces composés sous le nom de *glycérals*. Il ressort de leur étude que la stabilité des glycérals est moindre encore que celle des acétals des glycols, puisque le contact de l'air humide suffit pour les décomposer.

On ne connaît pas de composés du genre acétal, formés par des alcools polyatomiques supérieurs à la glycérine. Il m'a paru intéressant de chercher :

1° A faire ces composés;

2° A vérifier si leur stabilité continue, ainsi que nous l'avons constaté jusqu'à présent, à varier en sens inverse de l'atomicité des alcools.

J'ai fait, à ce sujet, des recherches sur l'érythrite, alcool tétratomique, et la mannite, alcool hexatomique

I. — *Érythrite* $C^4H^{10}O^4$.

M. Grimaux ayant bien voulu mettre à ma disposition une petite quantité d'érythrite, j'ai pu faire sur ce corps quelques expériences dont voici les résultats :

J'ai suivi la méthode générale, décrite à propos des glycols. Elle consiste, comme on sait, à soumettre à l'action de la chaleur, pendant un temps plus ou moins long, un mélange d'aldéhyde et d'un excès d'érythrite.

---

(1) HARNITZKY et MENSCHOUTKINE, *A.* 136, 126; *B. C.*, 1865, III, 252.

L'érythrite fond à 125°. Afin que le mélange soit plus intime, j'ai toujours eu soin, dans mes expériences, de chauffer à des températures supérieures, ou tout au moins égales, à ce point de fusion.

La première opération a été faite avec l'aldéhyde acétique ; j'ai mis en présence :

Érythrite............................	20gr
Aldéhyde acétique..................	5gr

Il n'y a eu aucune réaction à froid ; en matras scellé au bain d'huile à 125°, l'érythrite fond et l'aldéhyde brunit de plus en plus. Après sept jours, il ne reste plus au fond du matras qu'une masse huileuse, brune, qui se solidifie partiellement au contact de l'air et qui dégage une odeur de matières résinifiées.

J'ai traité le produit de la réaction par l'alcool absolu, en ayant soin de bien effectuer le mélange. L'alcool se colore très rapidement en brun ; puis, après décantation et deux épuisements, il reste une poudre blanche que j'ai séchée sous la cloche à vide.

Cette poudre, dont j'ai obtenu 18gr environ, est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool absolu et fond de 124° à 128°. Ce n'est autre chose que de l'érythrite, mélangée d'une faible proportion d'impuretés.

La solution alcoolique filtrée a été évaporée sous la cloche à vide et, après plusieurs jours, j'ai obtenu un dépôt solide, brun, présentant des mamelons qui, au microscope, paraissaient cristallisés. A plusieurs reprises, j'ai traité ce dépôt par des quantités d'alcool absolu de plus en plus faibles, de façon à éliminer chaque fois une petite quantité de l'érythrite dissoute.

Après quatre épuisements et recristallisations, il ne restait plus qu'une couche très mince d'une matière brune, gommeuse, dans laquelle on ne pouvait remarquer aucune trace de cristallisation. L'analyse de ce résidu m'a fourni

des résultats s'éloignant considérablement de toute formule possible d'une combinaison entre l'érythrite et l'aldéhyde acétique.

A peu près toute l'érythrite ayant été retrouvée, on peut conclure dans le sens de non-réaction, le résidu brun étant probablement un produit de résinification de l'aldéhyde acétique.

2° *Aldéhyde isobutylique.* — J'ai repris sur l'érythrite des expériences analogues au moyen de l'aldéhyde isobutylique. Un mélange de

Érythrite..........................	15gr
Aldéhyde isobutylique.............	5gr

a été soumis pendant quinze jours, en matras scellé, à l'action d'une température de 125° à 130°; il ne s'est produit aucune coloration de la masse et l'érythrite s'est dissoute peu à peu.

A l'ouverture du matras, il y avait une masse sirupeuse qui s'est solidifiée presque totalement quelques instants après; elle dégageait l'odeur d'aldéhyde isobutylique.

J'ai traité la masse entière par l'éther anhydre, dans lequel l'érythrite est absolument insoluble. Après agitation à plusieurs reprises, il se dépose une poudre parfaitement blanche, laquelle, épuisée deux ou trois fois par l'éther et séchée sous la cloche à vide, présente tous les caractères de l'érythrite pure.

L'éther, ayant servi à l'épuisement des portions solides, a été abandonné à l'air libre et, après une heure environ, il ne restait plus qu'une petite couche d'un liquide ayant l'odeur d'aldéhyde isobutylique et qui s'est combiné intégralement au bisulfite de soude.

On peut conclure de ces expériences que l'érythrite ne se combine pas aux aldéhydes par réaction directe, ou du moins, si des combinaisons du genre acétal se forment, elles sont décomposées immédiatement sous les influences les plus faibles.

II. — *Mannite* $C^6H^{14}O^6$.

Les expériences que j'ai faites sur la mannite et les aldéhydes acétique, valérique, benzoïque, conduisent aux mêmes résultats que celles faites sur l'érythrite.

Il y a résinification complète de l'aldéhyde acétique, après un contact de deux ou trois jours à la température de 100° au bain-marie; la mannite prend une légère odeur de caramel; on la retrouve presque en totalité.

Dans le cas du valéral, maintenu en présence d'un excès de mannite à 140° pendant plusieurs jours, il se produit une matière butyreuse blanche qui, épuisée par l'éther ou l'alcool, se sépare nettement en mannite et valéral.

Enfin, une dernière expérience sur l'aldéhyde benzoïque a donné un produit sirupeux rougeâtre que l'on sépare, après plusieurs épuisements et évaporations, en aldéhyde benzoïque et mannite.

Ces résultats tendraient à faire croire que les alcools polyatomiques supérieurs ne possèdent point la propriété de former avec les aldéhydes des combinaisons du genre acétal; il serait prématuré, cependant, de conclure dans ce sens avant d'avoir cherché à obtenir ces composés par des procédés indirects. M. Maquenne [1] a fort bien montré, du reste, que certaines combinaisons, surtout dans la série des sucres, aussitôt après leur formation, se scindaient en d'autres points de la chaîne pour donner naissance à des composés nouveaux.

Il est fort possible qu'une réaction de ce genre se soit produite dans mes expériences sans que je l'aie remarqué. Je me propose de continuer mes recherches sur cette question.

---

[1] MAQUENNE, Conférence faite à la Société chimique, 26 avril 1888.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DU BROME SUR LES ACÉTALS DU GLYCOL.

M. Pinner [1], en faisant réagir directement le brome sur l'acétal ordinaire, a obtenu l'acétal monobromé. La même réaction, appliquée aux acétals du glycol, m'a fourni une série de composés monobromés dont je vais faire l'étude.

Préparation. — On met dans un tube à essai le composé sur lequel on veut opérer, et on le plonge dans un mélange de glace et de sel afin d'éviter tout échauffement pendant la réaction. Le brome contenu dans un vase à ouverture capillaire exactement taré est versé goutte à goutte dans le tube refroidi.

On a calculé d'avance la quantité théorique de brome nécessaire pour opérer la réaction qui se passe entre une molécule d'acétal du glycol et deux atomes de brome.

Les premières gouttes produisent le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau ; la masse agitée de temps en temps se décolore en dégageant de petites quantités d'acide bromhydrique. La réaction devient beaucoup moins énergique, à mesure qu'on approche du poids théorique de brome, et la décoloration, très rapide au commencement, est très lente à la fin de l'opération.

La masse épaisse, presque butyreuse, légèrement colorée par un excès de brome, est lavée d'abord avec une dissolution faible de carbonate de potasse, puis avec de l'eau et séchée sur le chlorure de calcium.

Il se dégage relativement très peu d'acide bromhydrique pendant l'opération. On peut expliquer ce phénomène par

---

(1) Pinner, *B.*, 5, 149.

la formation d'une combinaison moléculaire très instable qui se détruit au contact de l'eau.

En effet, la masse, très épaisse d'abord, devient fluide après le lavage à l'eau qui enlève l'acide bromhydrique.

La réaction qui donne naissance à ces composés bromés se produit suivant l'équation

$$R.CH\begin{cases} O.CH^2 \\ O.CH^2 \end{cases} + 2HBr = R.Br - CH\begin{cases} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{cases} + 2HBr.$$

Nous allons faire l'étude particulière de quelques-uns de ces composés.

Combinaison acétique monobromée.

Elle s'obtient par la réaction du brome sur la combinaison acétique du glycol.

J'ai employé dans une préparation

Combinaison acétique.........	9^{gr} (1^{mol})
Brome........................	17^{gr} (2^{mol})

Il s'est produit une masse épaisse, à peu près incolore, du poids de $24^{gr},4$ avant le lavage; pendant la réaction, il ne s'est donc échappé qu'une faible quantité d'acide bromhydrique.

Après le lavage, la combinaison est devenue beaucoup plus fluide et a diminué de la moitié de son volume environ. En agitant avec de l'éther, éliminé ensuite par un courant d'air sec, j'ai retrouvé dans les eaux de lavage les portions de la combinaison qui ont été dissoutes.

Le composé bromé, desséché sur le chlorure de calcium, est presque incolore, limpide, d'une odeur piquante; il attaque les yeux avec une grande énergie.

D'après le dosage de brome, on peut attribuer à ce corps la formule $C^4H^7BrO^2$.

Matière employée...............	$0^{gr},778$
Bromure d'argent...............	$0^{gr},892$

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Brome pour 100........	47,90	48,38

Par distillation à l'air libre, il y a décomposition partielle avec dégagement d'acide bromhydrique et la masse se résinifie; la portion principale avant la décomposition distille de 145° à 150°.

Ce composé brunit à la lumière et dégage, après quelques jours, une légère odeur d'acide bromhydrique, due à une décomposition lente.

Combinaison isobutylique monobromée.

La préparation de ce composé d'après le procédé général présente une particularité intéressante : en ajoutant le brome avec précaution, on voit d'abord la masse s'épaissir, puis, aussitôt que la quantité théorique est atteinte, il se produit un trouble, et le tout cristallise en beaux cristaux blancs.

Je n'avais pas remarqué, à cette époque, que l'épaississement des autres combinaisons bromées était dû à l'acide bromhydrique non dégagé, et je croyais, par conséquent, avoir affaire à une combinaison bromée solide.

Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, et l'alcool employé prend une teinte rougeâtre. Après plusieurs essais infructueux de recristallisation, j'ai ajouté un peu d'eau à la solution alcoolique et il s'en est séparé un liquide incolore, fluide et plus lourd que l'eau.

L'analyse de ce composé, préalablement lavé à l'eau, puis desséché sur le chlorure de calcium, correspond à la formule $C^4H^{11}BrO^2$, qui est celle de l'acétal isobutylique monobromé du glycol.

Voici les résultats d'une analyse :

Matière analysée................	$0^{gr},224$
Bromure d'argent...............	$0^{gr},219$

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Brome pour 100........	41,02	41,60

Ce composé bromé distille, à l'air libre, de 185° à 190° avec décomposition partielle; il possède une odeur assez agréable, légèrement piquante, mais n'attaque pas les yeux comme le précédent; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

La matière cristallisée était donc une combinaison moléculaire de l'acide bromhydrique et du composé monobromé. Elle se détruit immédiatement au contact de l'eau, de l'alcool, de l'éther, et plus lentement au contact de l'air humide.

J'ai laissé pendant une nuit un échantillon cristallisé exposé à l'air libre; il s'est dégagé continuellement de l'acide bromhydrique, et le lendemain il n'y avait plus qu'un liquide huileux, incristallisable dans un mélange de glace et de sel. Ce liquide était le composé isobutylique bromé contenant encore en dissolution un peu d'acide bromhydrique.

Combinaison isovalérique bromée.

Dans une de mes expériences, j'ai employé pour la préparation de cette combinaison bromée :

Combinaison valérique........	13^{gr} (1^{mol})
Brome......................	16^{gr} (2^{mol})

Le produit de la réaction, épais et sirupeux, devient, après plusieurs lavages répétés à l'eau et dessiccation sur le chlo-

rure de calcium, un liquide incolore, fluide, d'une odeur légèrement piquante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et qui brunit à la lumière au bout de quelques jours, ainsi que les combinaisons bromées précédentes.

D'après l'analyse, la formule de ce composé bromé correspond à $C^7H^{13}BrO^2$, qui est celle de l'acétal isovalérique monobromé du glycol.

Résultats de l'analyse :

Matière analysée................	$0^{gr},452$
Bromure d'argent...............	$0^{gr},414$

soit en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.
Brome pour 100........	38,27	39,04

Par distillation, sous la pression ordinaire, ce composé se décompose rapidement en dégageant de grandes quantités d'acide bromhydrique, sans qu'il soit possible de déterminer le point d'ébullition.

Dans le vide, sous une pression de $0^m,10$ à $0^m,15$, la distillation se fait vers 94°, mais il se produit aussi à la fin de l'opération une décomposition partielle.

Nota. — J'ai obtenu aussi les combinaisons bromées propylique et œnanthylique; elles présentent les mêmes caractères généraux que celles que je viens de décrire; je ne m'y arrêterai donc pas plus longuement.

Action de l'acide sulfurique hydraté.

L'existence des combinaisons monobromées du glycol étant bien établie, j'ai fait l'étude de leur formule de constitution. La saponification de ces combinaisons, par l'acide sulfurique hydraté avec formation d'aldéhydes

monobromées et de glycol, m'a permis de résoudre nettement la question.

Voici les résultats des expériences faites sur les combinaisons acétique et valérique bromées :

1° *Combinaison acétique monobromée.* — Dans une première expérience, après avoir mis en présence 1^{vol} de la combinaison acétique bromée et 4^{vol} d'acide sulfurique au dixième, il ne s'est produit aucune réaction à froid ; en tube scellé au bain-marie, après huit heures de chauffe, la couche inférieure, formée par la combinaison bromée, a disparu, et le liquide aqueux, devenu brun rouge, tenait en suspension des masses résineuses brunes que je n'ai pu analyser. Le liquide rouge dégage une forte odeur d'acide bromhydrique.

Une deuxième expérience, faite à froid, au moyen de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et un volume égal de la combinaison acétique bromée, m'a donné de meilleurs résultats. Les matières ne se sont pas mélangées et il ne s'est produit aucun échauffement ; une agitation continue pendant une demi-heure a donné une masse laiteuse qui, après quelques minutes de repos, s'est séparée nettement en deux couches.

Le liquide supérieur, de volume un peu moindre que celui de la combinaison primitive, a donné, après lavage au contact d'une petite quantité d'eau, une combinaison immédiate avec le bisulfite de soude.

Le composé obtenu possède donc la fonction aldéhydique ; il renferme de plus un atome de brome, et sa formule correspond à celle de l'aldéhyde acétique monobromée, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Matière analysée................	$0^{gr},328$
Bromure d'argent..............	$0^{gr},504$

	Théorie.	Trouvé.
Brome pour 100......	65,04	65,38

Cette aldéhyde monobromée n'a pas encore été obtenue; sa formule est $CH^2Br-CHO$. Ne disposant pas d'une quantité suffisante du produit, je n'ai pu en faire l'étude complète; je reprendrai prochainement ce sujet.

La couche inférieure, acide, traitée par la baryte, filtrée et concentrée, abandonne à la distillation une partie du glycol provenant de la saponification. Il faut avoir soin, dans la réaction de l'acide sulfurique sur les combinaisons bromées, de ne pas laisser l'action se prolonger. Après quelques heures de contact, l'aldéhyde bromée noircit ainsi que l'acide.

2° *Combinaison valérique monobromée.* — J'ai fait sur cette combinaison les mêmes expériences que sur la précédente.

Une première expérience, avec 1^{vol} de la combinaison valérique bromée et 4^{vol} d'acide sulfurique au dixième, n'a rien donné à froid. Après huit heures de chauffe au bain-marie, en tube scellé, la couche inférieure a noirci, et le liquide acide surnageant est resté à peu près incolore.

La couche inférieure donne une combinaison immédiate avec le bisulfite de soude. Je n'ai pu en faire l'analyse, car elle est restée brune et, par conséquent, impure. J'ai isolé le glycol resté dans la partie aqueuse. Cette expérience, quoique incomplète, montre déjà le sens de la réaction.

Dans une deuxième expérience, j'ai employé, à volumes égaux, l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et la combinaison valérique bromée. Ce mélange, agité pendant une demi-heure environ à froid, se sépare en deux couches : la couche supérieure est formée par un liquide incolore qui, lavé à l'eau et desséché sur le chlorure de calcium, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière analysée..............	$0^{gr},2875$
Bromure d'argent.............	$0^{gr},3314$

soit en centièmes :

Brome pour 100.................. 49,05

Ces résultats répondent à la formule C^5H^9BrO de l'aldéhyde valérique monobromée.

Brome pour 100.................. 48,48

Le composé bromé obtenu possède la fonction aldéhydique, car il donne, avec le bisulfite de soude, une combinaison immédiate et très stable.

Une première distillation a donné un composé bouillant de 145° à 150°, avec décomposition partielle. Je reprendrai prochainement l'étude de cette aldéhyde bromée et de ses dérivés.

La couche inférieure acide, traitée par la baryte, filtrée et distillée, a donné le glycol séparé par saponification.

Il résulte de cette étude des acétals bromés du glycol que le brome est fixé par le radical de l'aldéhyde, et que ces combinaisons saponifiées abandonnent des aldéhydes monobromées, dont je me propose de faire l'étude restée très incomplète jusqu'à présent.

Comme complément à l'étude des acétals bromés du glycol, je citerai quelques essais faits sur ces composés en vue de substituer au brome un radical oxhydrile ou éthyle.

Dans ce but, j'ai traité la combinaison valérique bromée par la potasse alcoolique et l'éthylate de sodium.

1° *Action de la potasse alcoolique.* — En faisant réagir un excès de potasse alcoolique sur 15^gr de combinaison valérique monobromée, il se produit un échauffement très faible et la solution alcoolique se trouble légèrement. Ce mélange, mis en tube scellé et chauffé au bain d'huile pendant seize heures, à la température de 160° à 170°,

forme un dépôt solide, blanc, et un liquide limpide, brun rouge.

La majeure partie du liquide passe à la distillation de 78° à 80°; puis le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 180°, et il se produit une distillation sèche, par suite de la décomposition de l'excès de potasse alcoolique.

Les portions distillées de 78° à 80° sont formées par l'excès d'alcool de la solution potassique; quant aux portions supérieures, je les ai fractionnées au moyen d'un appareil Le Bel à 3 boules; il se produit une première distillation vers 150°, et une deuxième, plus considérable, de 165° à 170°; nous nous trouvons, par conséquent, en présence de deux produits, que nous allons examiner successivement.

La réaction de la potasse alcoolique sur la combinaison valérique bromée peut, théoriquement, se passer de trois façons différentes :

1° Substitution d'un oxhydrile (OH) au brome et formation du composé

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH(OH) - CH<\!\!\begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{matrix};$$

2° Substitution d'un groupe éthyle (C^2H^5O) au brome et formation du composé

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH(OC^2H^5) - CH<\!\!\begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{matrix};$$

3° Formation d'un composé non saturé par élimination d'une molécule d'acide bromhydrique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CH - CH<\!\!\begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH^2 \end{matrix}.$$

Les portions distillées vers 150° répondent à cette dernière hypothèse. En effet, s'il y a eu formation dans

la réaction des produits non saturés, ils doivent absorber le brome avec facilité et sans dégagement d'acide bromhydrique ; ce fait s'est vérifié pleinement pour les portions ci-dessus désignées.

Le brome, au contraire, n'est plus absorbé du tout par les portions recueillies entre 165° et 170° ; il se produit une coloration permanente par addition d'une goutte de brome.

Je n'ai pu, malheureusement, terminer l'étude des premières portions, c'est-à-dire celles distillées vers 150°, à cause de la petite quantité du produit recueilli, mais je pense avoir réussi à définir la nature des portions supérieures.

Il restait, en effet, à déterminer le groupe substitué au brome : l'analyse m'a prouvé que c'est l'oxhydrile qui est entré en combinaison.

	gr
Matière analysée.................	0,1795
Acide carbonique................	0,3752
Eau...........................	0,158

soit en centièmes :

Carbone pour 100................	57,00
Hydrogène......................	9,71

Or la théorie, dans le cas de substitution du groupe oxhydrile, exige :

Carbone pour 100................	57,63
Hydrogène pour 100..............	9,58

et, dans le cas de substitution du groupe éthyle :

Carbone pour 100................	60,86
Hydrogène pour 100..............	8,69

Les résultats de l'analyse, comparés à la théorie, suffisent à trancher la question. Étant donnée la petite quantité

de matière sur laquelle j'ai opéré, il est fort probable que c'est à la purification imparfaite du composé que l'on doit attribuer les écarts de l'analyse.

Le nouveau composé est donc un alcool secondaire bouillant entre 165° et 170°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le dépôt blanc, formé au fond du tube dans lequel s'est faite la réaction première, est du bromure de sodium.

2° Une deuxième expérience, faite sur la combinaison valérique bromée au moyen de l'éthylate de sodium, a donné des résultats analogues aux précédents, quoique un peu moins nets.

Il s'est formé un composé non saturé, absorbant le brome et contenu dans les portions distillées de 145° à 155°; au-dessus de cette température jusqu'à 180°, j'ai recueilli un liquide qui n'absorbait plus le brome, mais que je n'ai pu purifier. Je n'ai pas, jusqu'à présent, poussé plus loin cette étude des dérivés de la combinaison valérique bromée; mais je me propose, dans un prochain travail, d'élucider cette réaction si complexe.

Nota. — Je signalerai aussi, en passant, les essais infructueux que j'ai faits sur la combinaison acétique monobromée dans le but d'obtenir, soit au moyen de l'oxyde d'argent humide, le dérivé alcool primaire, soit au moyen de l'acétate d'argent le dérivé acétique.

La réaction par l'oxyde d'argent humide est très énergique, et, quelque soin que l'on prenne pour refroidir, une grande partie de la combinaison bromée est chassée.

La réaction ayant été faite comme il est indiqué, le produit distillé m'a fourni une petite quantité d'un liquide soluble dans l'eau, ne renfermant plus de brome et présentant des propriétés acides. Ce résultat peut s'expliquer par une oxydation énergique, provoquée par l'excès d'oxyde d'argent humide.

L'étude des propriétés des acétals bromés du glycol,

quoique incomplète, n'a pas été poussée plus loin jusqu'à présent; elle présente de grandes difficultés, faciles à comprendre du reste, si l'on considère les réactions intermédiaires successives qui leur donnent naissance, et le travail qu'exige la préparation des matières premières.

CONCLUSIONS.

Les résultats exposés dans les différentes parties de ce travail nous amènent finalement aux conclusions suivantes :

1° Les glycols normaux bi-primaires donnent avec les aldéhydes des combinaisons stables, analogues par leur préparation et leurs propriétés aux acétals d'alcool monoatomique.

2° Les glycols primaires-secondaires, entre autres le glycol isopropylique de Wurtz, forment avec les aldéhydes des combinaisons du genre acétal, mais moins stables que celles obtenues avec les glycols bi-primaires.

3° Les glycols à groupement fonctionnel tertiaire, comme le glycol isobutylique primaire-tertiaire et la pinacone glycol bi-tertiaire, ne paraissent point posséder la propriété de donner des combinaisons du genre acétal, au moins par réaction directe.

4° Par l'action du brome sur les acétals des glycols bi-primaires, on obtient des composés monobromés qui, par saponification, donnent naissance aux aldéhydes monobromées.

Ces acétals bromés, soumis à l'action de la potasse alcoolique à température élevée, peuvent donner naissance :

(*a*). Par substitution d'un oxhydrile au brome, à un acétal possédant la fonction alcool.

(*b*). Par élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, à un acétal non saturé dans le radical de l'aldéhyde.

SUR LA DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE;

PAR M. P. JOUBIN.

I. — *Historique et résumé.*

On sait que la dispersion rotatoire magnétique a été l'objet de nombreux travaux; sans vouloir les rappeler tous ici, il suffira de citer les noms de Niedemann, de Becquerel, de Verdet surtout, pour se convaincre de l'importance de ce sujet. Les Mémoires de ce dernier sont restés classiques, bien que les conclusions en soient négatives; ils montrent, en effet, que les trois formules théoriques, proposées jusqu'alors, ne représentent qu'imparfaitement le phénomène.

La première est de Neumann

$$\rho = A\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right). \tag{I}$$

La deuxième de Maxwell

$$\rho = A \frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right). \tag{II}$$

Enfin, la dernière a été donnée par Airy

$$\rho = A \frac{1}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right) \text{ (1)}. \tag{III}$$

Plus récemment, M. H. Becquerel a proposé les expressions

$$\rho = \frac{n^2(n^2 - 1)}{\lambda^2} \tag{IV}$$

---

(1) VERDET, *Œuvres complètes*, t. I, p. 107 à 279.

pour les corps très diamagnétiques, et

$$(V) \qquad \rho = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$$

pour les corps magnétiques, ou d'une façon plus générale un développement en série de la forme

$$(VI) \qquad \rho = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} + \ldots \text{ (1)}$$

Il y a quelques années, M. Van Schaik a essayé de modifier la formule de Maxwell en y ajoutant un terme en $\frac{1}{\lambda^4}$, destiné surtout à y introduire une nouvelle constante, et à la rendre, par suite, plus conforme à l'observation,

$$(VII) \qquad \rho = An^2\left(n - \lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)\left(\frac{C_1}{\lambda^2} + \frac{C_2}{\lambda^4}\right) \text{ (2)}.$$

Dernièrement enfin M. Mascart a proposé dans son Cours au Collège de France une nouvelle expression dont l'étude est le but de ce travail.

Mais, de la comparaison de ces diverses formules avec les expériences, on peut conclure qu'aucune d'elles ne représente suffisamment les observations et que, dans tous les cas, les formules empiriques valent mieux ou tout au moins autant que celles qui se déduisent des théories. Celle qui s'écarte le plus de la réalité, c'est celle de Neumann, et c'est cependant la plus conforme aux idées actuelles sur l'aimantation des corps, et la plus simple. A quoi tient ce désaccord persistant? C'est ce que nous allons essayer de rechercher, et nous commencerons par examiner de près les raisonnements qui servent à rendre

---

(1) BECQUEREL, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 1; 1877.

(2) VAN SCHAIK, *Archives néerlandaises*, t. XVII, 1882, et t. XXI, 1886.

compte, indépendamment de toute théorie, de la rotation du plan de polarisation sous l'influence des forces magnétiques.

II. — *Considérations générales.*

Considérons une vibration rectiligne faisant partie d'une onde plane tombant sur un milieu réfringent. Si ce milieu n'est soumis à aucune force extérieure agissant sur la distribution intérieure de l'éther, telle qu'une force magnétique, cette vibration va passer sans altération, sauf un changement dans sa vitesse de propagation, et à sa sortie restera polarisée dans le même plan. A la place de cette vibration rectiligne nous pouvons, comme Fresnel, sans changer le résultat final, substituer dès l'entrée dans le corps transparent deux vibrations circulaires de sens contraire, de même période et d'amplitude moitié moindre, ayant la même vitesse de propagation que la vibration primitive. Il est clair que, à un moment quelconque, la résultante de ce système est égale en grandeur et en direction à cette vibration. De sorte que la propagation pourra être regardée comme se faisant suivant deux hélices de rotation inverse ayant pour pas la longueur λ donnée par la relation $\lambda = VT$; V et T étant la vitesse et la période de la lumière considérée dans le milieu.

Supposons maintenant que l'une d'elles, par une cause quelconque, subisse un changement de phase par rapport à l'autre, la vibration rectiligne résultante à la sortie aura tourné d'un certain angle, en relation avec cette perte de phase, par rapport à sa position primitive. L'expérience de Faraday a montré que l'influence d'un champ magnétique pouvait être la cause de ce changement de phase : il ne reste plus qu'à calculer sa grandeur. Il est nécessaire pour cela de faire quelques hypothèses.

De quelle manière les forces magnétiques peuvent-elles produire ce changement de phase? En agissant : 1° sur la vitesse de propagation ; 2° sur la période de la vibration, c'est-à-dire sur tous les éléments qui la caractérisent. Et aucun fait ne peut *a priori* permettre de supposer que ce soit plutôt sur l'un que sur l'autre de ces éléments, puisque nous ne constatons qu'un effet résultant. Cependant on a toujours admis jusqu'ici, par analogie avec ce qui se passe pour le quartz dans la théorie de Fresnel, que la vitesse de propagation seule était affectée, que la période de la vibration avant ou pendant l'aimantation n'avait pas changé. Cette analogie n'est pourtant rien moins qu'évidente. Dans le cas du quartz, nous avons un milieu qui, tant qu'il n'est pas traversé par un rayon lumineux, est en repos, ou du moins en repos relatif par rapport au milieu qui l'entoure. Si une force périodique vient alors le mettre en vibration, il vibrera évidemment avec une période égale à celle de la force agissante. Au contraire, un corps transparent, placé dans un champ magnétique, possède vraisemblablement, par ce fait même, un mouvement propre complètement différent de l'état vibratoire lumineux, mouvement de rotation dans les idées d'Ampère. Si à ce moment un rayon lumineux vient à le traverser, il sera nécessaire d'effectuer la composition des deux mouvements et d'en prendre la résultante.

Comme le fait remarquer M. Mascart [1] :

« En général, il est impossible de concevoir un état vibratoire permanent ayant une période différente de la cause qui le produit; mais, dans le cas actuel, la difficulté ne semble pas exister, si l'on admet que le milieu qui transmet la lumière est animé lui-même d'un mouvement de rotation dans un sens déterminé ; la période du

---

[1] MASCART et JOUBERT, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, 1882, t. I, p. 653.

mouvement relatif resterait la même pour les deux rayons et la même que dans le milieu extérieur; l'avance de la phase serait due seulement à la différence des mouvements absolus et précisément égale à la moitié de cette différence. Dans tous les cas, lorsque les deux rayons circulaires sortent du milieu, ils reprennent la même période et la même vitesse de propagation, et reconstituent un rayon polarisé rectilignement. »

III. — *Démonstration d'une nouvelle formule proposée par M. Mascart.*

Quelle que soit d'ailleurs l'explication que l'on puisse doner du fait en lui-même, il est plus rationnel d'admettre que les deux éléments changent à la fois. On peut en déduire alors une nouvelle formule dont j'emprunte la démonstration au cours de M. Mascart.

Soient V et T la vitesse et la période des deux rayons circulaires dans le milieu, d'épaisseur e, soustrait à l'action du magnétisme; V', T' et V'', T'' les mêmes quantités pour chacun d'eux quand le milieu est aimanté; V' se rapportant au rayon droit, V'' au rayon gauche. Nous supposerons $V'' < V'$. Par suite de leur différence de vitesse, les deux rayons mettent à parcourir l'épaisseur e du milieu une différence de temps

$$t = e\left(\frac{1}{V''} - \frac{1}{V'}\right),$$

de sorte que de ce chef les rayons qui interfèrent à la sortie avaient une différence de phase

$$2\pi\frac{t}{T} = 2\pi\frac{e}{T}\left(\frac{1}{V''} - \frac{1}{V'}\right).$$

Le rayon gauche est en avance sur le rayon droit. De plus, la période n'étant pas la même, le premier a effectué

m'' tours, le second m', tels que l'on ait

$$m''T'' = \frac{e}{V''}, \qquad m'T' = \frac{e}{V'}.$$

La différence totale de phase à la sortie est donc

$$\delta = 2\pi\left(\frac{t}{T} + m'' - m'\right),$$

et la rotation du plan de polarisation est égale à $\frac{\delta}{2}$ ou

$$\rho = \pi e\left[\frac{1}{V''}\left(\frac{1}{T''} + \frac{1}{T}\right) - \frac{1}{V'}\left(\frac{1}{T'} + \frac{1}{T}\right)\right],$$

qu'on peut écrire

$$\rho = \frac{\pi e}{\lambda}\left[\frac{V}{V''}\left(1 + \frac{T}{T''}\right) - \frac{V}{V'}\left(1 + \frac{T}{T'}\right)\right].$$

Quelle que soit d'ailleurs la cause qui modifie les vibrations circulaires, il est à prévoir que les effets, étant très petits, devront être égaux et de signe contraire sur les deux rayons circulaires inverses, et qu'ils sont proportionnels à la force magnétique X. En appelant donc λ et n la longueur d'onde et l'indice dans le milieu à l'état naturel, λ' et n', λ'' et n'' les mêmes quantités dans le milieu aimanté, on pourra écrire

$$n' = \left[n + \frac{dn}{d\lambda}(\lambda' - \lambda)\right](1 - \alpha X),$$

$$n'' = \left[n + \frac{dn}{d\lambda}(\lambda'' - \lambda)\right](1 + \alpha X)$$

et, en négligeant les termes du second ordre,

$$\frac{n'}{n} = \frac{V}{V'} = 1 + \frac{1}{n}\frac{dn}{d\lambda}(\lambda' - \lambda) - \alpha X,$$

$$\frac{n''}{n} = \frac{V}{V''} = 1 + \frac{1}{n}\frac{dn}{d\lambda}(\lambda'' - \lambda) + \alpha X$$

On peut de même poser

$$\frac{T}{T'} = 1 - \beta X \quad \text{et} \quad \frac{T}{T''} = 1 + \beta X,$$

d'où

$$1 + \frac{T}{T'} = 2\left(1 - \frac{\beta}{2} X\right) \quad \text{et} \quad 1 + \frac{T}{T''} = 2\left[1 + \frac{\beta}{2} X\right].$$

On aura donc

$$\frac{V}{V'}\left(1 + \frac{T}{T'}\right) = 2\left[1 + \frac{\lambda' - \lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda} - \left(\alpha + \frac{\beta}{2}\right)X\right]$$

et

$$\frac{V}{V''}\left(1 + \frac{T}{T''}\right) = 2\left[1 + \frac{\lambda'' - \lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda} + \left(\alpha + \frac{\beta}{2}\right)X\right],$$

d'où

$$\rho = \frac{2\pi e}{\lambda}\left[\frac{\lambda'' - \lambda'}{n}\frac{dn}{d\lambda} + (2\alpha + \beta)X\right].$$

Calculons $\lambda'' - \lambda'$. On a

$$\lambda' = V'\,T' = \lambda\left[1 - \frac{\lambda' - \lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda} + (\alpha + \beta)X\right],$$

$$\lambda'' = V''\,T'' = \lambda\left[1 - \frac{\lambda'' - \lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda} - (\alpha + \beta)X\right]$$

et, par suite,

$$(\lambda'' - \lambda')\left[1 + \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}\right] = -\lambda\, 2(\alpha + \beta)X.$$

Soit, d'autre part, λ_0 la longueur d'onde dans l'air; on a

$$\lambda_0 = n\lambda \ \text{ et } \ n = \varphi(\lambda_0),$$

d'où

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda_0}\left(n + \lambda\frac{dn}{d\lambda}\right) = n\frac{dn}{d\lambda_0}\left(1 + \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}\right),$$

ce qui permettra d'écrire

$$(\lambda'' - \lambda')\frac{dn}{d\lambda} = -n\lambda\frac{dn}{d\lambda_0}\,2(\alpha + \beta)X$$

et enfin

$$\rho = \frac{2\pi e X}{\lambda}\left[(2\alpha+\beta) - \lambda\frac{dn}{d\lambda_0}\,2(\alpha+\beta)\right]$$

ou

$$\rho = 2\pi e X(2\alpha+\beta)\left(\frac{n}{\lambda_0} - \gamma\frac{dn}{d\lambda_0}\right),$$

en posant

$$\gamma = \frac{2(\alpha+\beta)}{2\alpha+\beta}.$$

On voit qu'on arrive à cette formule sans difficultés et sans hypothèse autre que celle de la variation simultanée de la vitesse et de la période. Si nous supposions que celle-ci ne varie pas, il suffirait de faire $\beta = 0$, c'est-à-dire $\gamma = 1$, et l'on aurait

$$\rho = 2\pi e X\, 2\alpha\left(\frac{n}{\lambda_0} - \frac{dn}{d\lambda_0}\right).$$

IV. — *Examen théorique de cette formule et conséquences.*

Remarquons immédiatement que cette dernière expression est celle de Neumann divisée par λ. Si nous reprenons les nombres de Verdet et que nous leur fassions subir cette modification, c'est-à-dire si nous les divisons par la longueur d'onde correspondante, nous obtenons pour le sulfure de carbone, par exemple, la série suivante :

Raies.	C.	D.	E.	F.	G.
Rotation observée........	0,592	0,768	1,000	1,234	1,704
Rotat. calculée par la formule de Neumann........	0,943	0,967	1,000	1,034	1,091
Rotat. calculée par la nouv. formule..	0,756	0,864	1,000	1,121	1,336

Évidemment, les nombres ne sont pas identiques, mais ils se rapprochent beaucoup plus de l'observation. Mais

comment justifier l'introduction de ce nouveau facteur λ?

M. Ch. Neumann [1] admet que l'action réciproque de deux molécules, l'une d'éther, l'autre de fluide électrique, est modifiée, à l'exemple de deux molécules de fluide électrique dans la théorie de Weber [2], par leur état de mouvement relatif; de telle sorte que, dans l'intérieur d'un corps transparent aimanté, une molécule d'éther est sollicitée non seulement par les vibrations lumineuses, mais encore par la résultante des actions des molécules électriques composant les courants moléculaires voisins. Il démontre que cette résultante est à chaque instant proportionnelle à la vitesse de la molécule d'éther et à la force magnétique, et perpendiculaire au plan de ces deux directions.

Il en résulte immédiatement que, pour un système d'ondes planes normales à l'axe des z, les composantes parallèles aux x et aux y de la force sont

$$-m\frac{d\eta}{dt} \quad \text{et} \quad +m\frac{d\xi}{dt},$$

m étant proportionnel à la grandeur de l'action magnétique. De sorte que les équations différentielles du mouvement de la molécule peuvent s'écrire

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = U^2\frac{d^2\xi}{dz^2} - m\frac{d\eta}{dt},$$
$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = U^2\frac{d^2\eta}{dz^2} + m\frac{d\xi}{dt}.$$

Pour retrouver la valeur de la rotation écrite plus haut, il serait de toute nécessité que m variât en raison inverse de λ. Il est difficile d'apercevoir les raisons d'une telle modification. Étant donnée l'expression développée de m,

---

(1) *Loc. cit.*, p. 7.

(2) W. Weber, *Electrodynamische Maasbestimmungen*, Ire Partie (*Pogg. Ann.*, Bd. CIV, p. 587).

on trouve que cè changement ne peut porter que sur un facteur qui définit de la façon suivante les rapports mutuels des molécules d'éther et des molécules électriques. L'action de 1^{mol} de fluide électrique μ sur 1^{mol} d'éther M en repos relatif étant représentée par

$$\mu M \frac{d\Phi}{dr},$$

cette action devient, dans le mouvement relatif,

$$-\mu M \left[-\frac{d\Phi}{dr} + k\frac{d\Phi}{dr}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + 2k\Phi(r)\frac{d^2r}{dt^2}\right].$$

Il faudrait poser $k = \frac{k'}{\lambda}$. Je ne vois pas comment on pourrait l'expliquer; je constate simplement que les équations différentielles doivent s'écrire

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = U^2\frac{d^2\xi}{dz^2} - \frac{m}{\lambda}\frac{d\eta}{dt},$$
$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = U^2\frac{d^2\eta}{dz^2} + \frac{m}{\lambda}\frac{d\xi}{dt}.$$

Si on l'admet, on peut en déduire directement la formule de M. Mascart, pourvu qu'on tienne compte de la variation de la période.

V. — *Nouvelle démonstration. Conséquences.*

Pour le montrer, je suivrai une marche analogue à celle de Verdet.

Les équations différentielles du mouvement vibratoire dans un corps isotrope sont, comme nous l'avons dit,

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \Phi_\xi,$$
$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = \Phi_\eta,$$

Φ_ξ et Φ_η désignant respectivement des fonctions linéaires de même forme des dérivées paires de ξ et η prises par rapport à z. On peut encore les écrire, comme Cauchy,

$$D_t^2\xi = \varphi(D_z)\xi,$$
$$D_t^2\eta = \varphi(D_z)\eta.$$

Elles sont satisfaites par des solutions de la forme

$$\xi = a\cos(kz - st + \theta),$$
$$\eta = b\cos(kz - st + \chi),$$

avec la condition $s^2 = \varphi(k^2)$; on a d'ailleurs évidemment

$$s = \frac{2\pi}{T} \qquad \text{et} \qquad k = \frac{2\pi n}{\lambda}.$$

Les équations du mouvement dans un corps doué du pouvoir rotatoire magnétique pourront s'écrire

$$D_t^2\xi = \varphi(D_z)\xi - ms\psi(D_t)\eta,$$
$$D_t^2\eta = \varphi(D_z)\eta + ms\psi(D_t)\xi,$$

ψ désignant une fonction entière du premier degré par rapport à D_t. Les solutions simples de ce système seront les deux vibrations circulaires

$$\xi = a\cos(k'z - s't + \theta),$$
$$\eta = a\sin(k'z - s't + \theta);$$

$$\xi = a\cos(k''z - s''t + \theta),$$
$$\eta = a\sin(k''z - s''t + \theta).$$

les deux quantités k et s ayant varié à la fois. A ces équations il faut ajouter les conditions

$$s'^2 = \varphi(k'^2) + ms'\psi(s')$$

et

$$s''^2 = \varphi(k''^2) - ms''\psi(s''),$$

c'est-à-dire ici

$$s'^2 = \varphi(k'^2) + ms'^2,$$
$$s''^2 = \varphi(k''^2) - ms''^2.$$

Si l'on pose

$$s' = s + \eta, \qquad k' = k + \varepsilon,$$
$$s'' = s - \eta, \qquad k'' = k - \varepsilon,$$

la rotation du plan de polarisation aura pour valeur, comme il est bien facile de le voir,

$$\rho = \frac{k' - k''}{2} - \frac{s' - s''}{2}\,\frac{1}{U} = \varepsilon - \frac{\eta}{U}.$$

On déduit des équations de condition, en négligeant les termes en $m\eta$, ε^2 et η^2 et tenant compte de la rotation,

$$s^2 = \varphi(k^2),$$
$$2\eta s = 2\varepsilon k \varphi'(k^2) + ms^2,$$

d'où

$$\varepsilon = \left(\eta - \frac{ms}{2}\right)\frac{s}{k}\,\frac{1}{\varphi'(k^2)}$$

et, par suite,

$$\rho = \left(\eta - \frac{ms}{2}\right)\frac{s}{k}\,\frac{1}{\varphi'(k^2)} - \frac{\eta}{U},$$

et il n'y a plus qu'à exprimer η en fonction du coefficient de variation de la période. Comme nous avons posé

$$T' = T(1 + \beta X),$$

il vient

$$\eta = s' - s = \frac{2\pi}{T'} - \frac{2\pi}{T},$$

ou

$$\eta = -s\beta X.$$

Enfin la relation $s^2 = \varphi(k^2)$ nous donne, en différentiant,

$$\frac{1}{\varphi'(k^2)} = \frac{k^2}{s^2}\left(1 - \frac{\lambda_0}{n}\,\frac{dn}{d\lambda_0}\right),$$

ce qui fait finalement, en mettant en évidence le facteur X dans m,

$$m = m'X,$$

$$\rho = kX\left[\left(\beta + \frac{m'}{2}\right)\left(1 - \frac{\lambda_0}{n}\frac{dn}{d\lambda_0}\right) - \beta\right],$$

et il suffira de poser $\frac{m'}{2} = 2\alpha + \beta$ pour retrouver identiquement la formule

$$\rho = 2\pi X(2\alpha + \beta)\left[\frac{n}{\lambda_0} - \gamma\frac{dn}{d\lambda_0}\right].$$

Nous pouvons aussi chercher ce que donnerait dans les mêmes conditions la théorie de Rowland. On sait qu'elle conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = U^2\frac{d^2\xi}{dz^2} + m\frac{d^3\eta}{dz^2\,dt},$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = U^2\frac{d^2\eta}{dz^2} - m\frac{d^3\xi}{dz^2\,dt}.$$

Si on remarque que la solution est de la forme

$$\xi = a\cos(kz - st),$$

. . . .

on en déduit

$$\frac{d^2\xi}{dz^2} = -k^2\xi,$$

. . . . ,

ce qui permet d'écrire les équations différentielles

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = U^2\frac{d^2\xi}{dz^2} - mk^2\frac{d\eta}{dt},$$

. . . .

Ce sont, à part le coefficient m, les équations de Neu-

mann. La rotation sera alors

$$\rho = \frac{k^2 m}{V}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right) = \frac{4\pi^2 m}{V} \frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right),$$

qui est bien identique à celle qu'a essayée Verdet.

Mais il faut observer que cette formule, évidemment rigoureuse quand on n'y attache aucune idée théorique, n'est plus exacte quand on l'applique à la théorie de Rowland. En effet, dans ce cas, le coefficient que nous avons appelé m est égal à $\frac{c}{8\pi\mu}$, μ étant la perméabilité magnétique du milieu, de telle façon que la rotation peut s'écrire

$$\rho = \frac{\pi c}{2 V_0} \frac{1}{\mu} \frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Or, dans la théorie électromagnétique de la lumière, on sait que, en appelant k le pouvoir inducteur spécifique, on a

$$V^2 = \frac{1}{k\mu} = \frac{V_0^2}{n^2},$$

d'où

$$\frac{1}{\mu} = \frac{k V_0^2}{n^2},$$

ce qui fait disparaître n^2 au numérateur. La rotation a simplement pour expression

$$\rho = \frac{\pi c V_0}{2} \frac{k}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Sous cette forme, elle devient identique à celle que l'on tire des équations d'Airy,

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = U^2 \frac{d^2\xi}{dz^2} + m \frac{d^3\eta}{dt^3}.$$

Que faudrait-il pour qu'elle fût la même que celle de

Neumann, telle que nous l'avons rectifiée

$$\rho = \frac{m}{V_0} \frac{1}{\lambda} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)?$$

Simplement écrire $k = k'\lambda$; c'est-à-dire que le pouvoir inducteur spécifique du milieu est proportionnel à la longueur d'onde. Ce n'est évidemment qu'une hypothèse ; mais elle se justifierait peut-être si on se rappelle que cette quantité n'est pas une constante. Toutes les mesures ont montré, au contraire, qu'elle diminue quand la durée d'électrisation diminue elle-même, ou que la période des courants alternatifs que l'on emploie à cet effet est plus petite ; les vibrations lumineuses étant considérées dans la théorie électromagnétique de la lumière comme des perturbations électriques de même période, on voit de suite la conclusion qu'on pourrait en tirer.

VI. — *Comparaison de la nouvelle formule avec les résultats expérimentaux.*

Sans insister davantage sur ces considérations théoriques, on peut d'abord examiner si les résultats trouvés par les différents physiciens sont bien représentés par cette formule, que j'écris, pour simplifier,

$$\rho = \frac{C}{\lambda}(n + \gamma m),$$

m désignant la quantité positive $-\lambda \frac{dn}{d\lambda}$.

Au moyen de deux expériences, nous déterminerons C et γ et nous en déduirons les rotations des autres couleurs. C'est ainsi qu'on obtient pour la créosote en prenant

$$C = 0{,}0878,$$
$$\gamma = 43{,}73 :$$

Raies.	C.	D.	E.	F.	G.
Observé.....	0,573	0,758	1,000	1,241	1,723
Calculé......	0,584	0,753	1,000	1,243	1,761
Différence ...	—0,011	+0,003	0	—0,002	—0,038

Le maximum de l'erreur relative est de $\frac{1}{50}$ alors que la formule de Maxwell en donnait une de $\frac{1}{15}$, pour les mêmes raies.

Pour le sulfure de carbone on trouve

$$\gamma = 16,$$
$$C = 0,070,$$

mais l'accord est moins bon ; l'erreur relative atteint $\frac{1}{30}$. Il est vrai qu'on ne peut guère compter dans ces expériences que sur le $\frac{1}{50}$.

Si nous passons aux expériences de M. Van Schaik, on trouve pour le verre, au moyen des raies D et F,

$$\gamma = 59,56,$$

et, pour l'eau,

$$\gamma = 77,65.$$

La comparaison donne pour les autres raies :

	Verre			Eau		
Raies.	observé.	calculé.	Erreur.	observé.	calculé.	Erreur.
E.......	1,000	1,000	0	1,000	1,000	0
M.......	2,231	2,314	$\frac{1}{30}$	2,172	2,187	$\frac{1}{150}$
N.......	2,457	2,594	$\frac{1}{20}$	2,389	2,432	$\frac{1}{60}$

La concordance est parfaite pour l'eau ; l'erreur y est plus faible que l'erreur d'expérience. Elle est moins bonne pour le verre ; mais ce corps absorbe fortement les rayons ultra-violets.

Enfin nous allons trouver un accord très satisfaisant et très important avec les résultats numériques de M. H.

Becquerel. Pour le bichlorure de titane, en commençant par calculer sa formule de dispersion

$$n = 1,5654 + \frac{96,48}{\lambda^2} + \frac{131240}{\lambda^4}$$

et prenant pour déterminer les constantes les observations relatives aux longueurs d'onde

$$\lambda = 58,92$$

et

$$\lambda = 45,05,$$

correspondant aux rotations 1 et 2,930, on obtient

$$\gamma = -715,82,$$
$$C' = -0,84588.$$

La comparaison fournit le Tableau ci-après :

λ.	Observé.	Calculé.	Différence.
64,48........	0,710	0,700	+0,01
58,92........	1	1	0
54,50........	1,370	1,360	+0,01
45,05........	2,960	2,960	0

Ce résultat est important non seulement au point de vue de l'accord, mais surtout à cause du signe de γ. Nous avons affaire à un corps jouissant d'une rotation négative, et γ est négatif et très grand. On en conclut que le rapport $\frac{2\alpha}{\beta}$ qui définit la constante γ est très voisin de -1, mais plus grand que 1 en valeur absolue; tandis que, pour les corps ayant une rotation positive, il est plus petit que 1.

Il en est de même pour les dissolutions de perchlorure de fer. Les données de M. Becquerel, quoique incomplètes, nous suffiront pour obtenir une valeur approchée du fac-

teur γ. Prenons, par exemple, la solution contenant 33 pour 100 de perchlorure de fer. La formule de dispersion, réduite à deux termes, est obtenue au moyen des longueurs d'onde du lithium et du sodium et des indices correspondant à la forme

$$n = 1,4163 + \frac{76,115}{\lambda^2}.$$

Le rapport des rotations pour les longueurs d'onde 66,0 et 58,92 étant de 0,647 à 1, on obtient comme précédemment

$$\gamma = -122,$$
$$C = -15,$$

nombres encore négatifs. On sait que le chlorure de titane est diamagnétique quoique ayant une rotation négative et bien que le titane soit lui-même magnétique; c'est une exception. Il semble donc qu'on puisse dire que pour les corps magnétiques, ou plus exactement pour ceux qui ont une rotation négative, γ est négatif; il est positif pour ceux qui ont une rotation positive.

En résumé, ces diverses comparaisons donnent une probabilité à la théorie, mais ne permettent peut-être pas de trancher définitivement en sa faveur. Il est donc nécessaire d'instituer de nouvelles expériences, en apportant tous ses soins à écarter les causes d'erreur principales. Elles sont de deux sortes : 1° variation du champ dans le courant d'une expérience; 2° variation de la température des liquides pendant la mesure de leurs indices. Enfin il faut s'attacher à produire des rotations aussi grandes que possible pour diminuer l'erreur relative. C'est dans ce but que j'ai entrepris les recherches que je vais décrire maintenant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Appareil magnétique.*

Les premières expériences ont été faites avec un électro-aimant appartenant au Collège de France; c'est le modèle ordinaire de Ruhmkorff. Il présente des inconvénients sérieux dont le principal est l'impossibilité d'avoir un champ uniforme par suite de la petite masse de fer qui forme chacun des pôles. Verdet y avait remédié en les remplaçant par deux larges disques en fer doux se vissant dans le canal central qui traverse tout l'appareil. Mais là encore on peut craindre que la largeur de ce canal n'influe sur l'uniformité du champ. Il résulte en effet d'expériences de MM. Cornu et Potier que l'influence de cet orifice se fait sentir jusqu'à une distance double à peu près de son diamètre. Ces inconvénients et quelques autres encore m'ont déterminé à l'abandonner; d'autant plus que, avec une bienveillance dont je lui suis très reconnaissant, M. Cornu a bien voulu mettre à ma disposition un grand électro-aimant appartenant à l'École Polytechnique.

Cet appareil est formé essentiellement d'une grosse barre de fer doux cylindrique de $14^{\text{cm}},5$ de diamètre, recourbée en fer à cheval et supportée verticalement par une robuste monture. Sur chacune des branches est enroulé un système de deux bobines indépendantes de fil de cuivre de $4^{\text{mm}},5$ de diamètre. Leurs extrémités viennent aboutir à des bornes situées à l'extérieur, et de telle façon qu'on puisse disposer les deux couches en tension ou en quantité; chacune d'elles a une résistance d'environ $\frac{4}{10}$ d'ohm, ce qui fait une résistance totale de $1^{\text{ohm}},60$ quand toutes les spires sont en tension. A la hauteur des deux surfaces terminales du fer à cheval, et dans le même plan

qu'elles, se trouve une plate-forme en cuivre sur laquelle on place les pièces polaires convenables en fer doux. Ces pôles ont la forme de parallélépipèdes surmontés d'un tronc de pyramide. C'est entre deux des larges faces de ce parallélépipède (elles ont environ 200^{cmq}) que se produit le champ magnétique. Les deux pôles sont simplement posés sur la plate-forme de l'appareil; lorsque leur distance est assez grande, ils restent à la place où on les a mis; mais, si on les rapproche, il arrive un moment où leur attraction mutuelle est plus forte que leur adhérence sur le fer à cheval, et ils se précipitent l'un sur l'autre. Il devient alors très difficile de les séparer même après l'ouverture du circuit excitateur; il est nécessaire, pour éviter cet inconvénient, de placer entre eux une cale en bois de largeur convenable qui les maintient.

Le courant lui était fourni soit par une machine Gramme mise en mouvement par une machine à gaz, soit, et de préférence, par 30 accumulateurs Jullien qui donnent un courant très sensiblement constant tant qu'ils sont suffisamment chargés.

II. — *Étude du champ magnétique.*

A la vérité, il n'était pas indispensable, comme on le verra, de connaître la valeur du champ, cette grandeur s'éliminant d'elle-même dans le cours des expériences. Cependant sa mesure offrait assez d'intérêt, en dehors de son utilité immédiate pour le but que je me proposais, pour être effectuée. J'ai donc entrepris de déterminer la valeur du champ de l'électro-aimant en fonction : 1° du courant excitateur; 2° de la distance des pôles. Je rappelle d'ailleurs que ceux-ci ont une largeur et une masse suffisantes pour qu'on puisse regarder le champ comme rigoureusement uniforme dans leur intervalle.

Plusieurs méthodes se présentaient immédiatement pour mener à bien cette étude :

1° Induction dans un circuit fermé de surface connue ;

2° Aimantation d'un corps placé dans le champ ;

3° Rotation électromagnétique du plan de polarisation de la lumière.

La première a été immédiatement écartée après quelques essais. Outre la nécessité de la présence de deux observateurs, l'action de l'électro-aimant se faisait sentir tellement loin, que l'aiguille du galvanomètre balistique, placé à environ 10^{m}, éprouvait des perturbations considérables, malgré l'emploi d'un écran de fer doux cylindrique de 2^{cm} d'épaisseur placé autour de cet appareil, et qui avait pour but de diminuer l'effet de ces variations. Dans ces conditions, il eût été difficile de calculer chaque fois la valeur de la force magnétique agissant sur l'aiguille, ce qui était nécessaire pour rendre les observations comparables. D'autre part, l'emploi d'un galvanomètre apériodique à aimants fixes offre peu de garantie d'exactitude dans ce genre de mesures.

La deuxième méthode paraissait la meilleure ; en plaçant entre les pôles un corps dont le coefficient d'aimantation fût faible, un corps diamagnétique par exemple, comme un barreau de bismuth ou simplement un miroir de verre, on pouvait espérer déduire de sa déviation, équilibrée par un couple de torsion, une valeur du champ. Mais il s'est trouvé qu'un phénomène particulier, qui a fait l'objet d'une Note spéciale à l'Académie des Sciences [1], rendait toute comparaison impossible. Pour un même champ, la déviation n'est pas toujours la même : elle dépend de la suite des modifications magnétiques qu'on a fait subir au corps, c'est-à-dire du cycle magnétique

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 735 ; 1888.

qu'on lui a fait parcourir. Avec le bismuth en particulier, la variation est tellement grande (la moitié environ de sa valeur) qu'il devient tout à fait illusoire d'en tirer aucune indication.

Restait donc la troisième méthode, la rotation du plan de polarisation de la lumière pour une couleur déterminée. A cet effet, il avait été nécessaire de percer les pôles d'un trou cylindrique de 7^{mm} de diamètre. Malgré la précaution qu'on avait eue de noircir ce tube au noir de fumée, il s'y produisait de nombreuses réflexions intérieures qui empêchaient toute observation. Chacun d'eux avait alors été muni de nombreux petits diaphragmes soigneusement noircis, de $3^{mm},5$ environ de diamètre. Les rotations étaient mesurées par la méthode de M. Broch, tout l'appareil de polarisation étant en avant de la fente du spectroscope, et le réticule de la lunette pointé sur la raie D que fournissait un brûleur de Bunsen à flamme jaune. Suivant la distance des pôles, le corps destiné à faire tourner le plan de polarisation était un tube de longueur convenable, renfermant du sulfure de carbone pur et fermé par des glaces parallèles ou un parallélépipède de verre dont on avait comparé à l'avance le pouvoir rotatoire à celui du sulfure du carbone.

Dans le premier cas, il était nécessaire de tenir compte de la rotation propre des glaces. Rien n'était plus facile, par suite de cette circonstance, que le pouvoir rotatoire spécifique de ce verre était exactement la moitié de celui du sulfure de carbone pour la raie D. Par suite, pour avoir la longueur équivalente du tube tout entier en sulfure de carbone, il suffisait de retrancher de la longueur totale l'épaisseur d'une des glaces, à savoir, $0^{cm},13$. On a pris enfin pour rotation spécifique du sulfure de carbone à 20°, relative à la raie D,

$$\omega = 0',042.$$

Le champ est alors donné par la formule

$$H = \frac{\rho}{\omega e},$$

ρ étant la rotation observée, e la longueur utile du tube; cette dernière quantité a varié depuis 10^{cm} jusqu'à 1^{cm}. L'erreur absolue moyenne sur la rotation a atteint, suivant la grandeur de celle-ci, depuis $5'$ jusqu'à $2'$. Admettons $5'$ pour prendre le cas le plus défavorable. Les rotations ayant elles-mêmes varié de $4°$ à $13°$, l'erreur relative aura des valeurs comprises entre $\frac{1}{50}$ environ pour les champs les plus faibles et $\frac{1}{150}$ pour les plus considérables, ce qui fait à peu près 10 unités C.G.S. pour les premiers (500 C.G.S.) et 50 unités pour les derniers (7500 C.G.S.).

Sans insister plus longtemps sur cette détermination, je donne immédiatement les résultats, traduits sous forme de tableaux et de courbes. Le Tableau suivant est à double entrée. Il permet d'avoir la valeur du champ pour une des valeurs du courant en ampères et de la distance des pôles contenus dans la première colonne verticale et la première ligne horizontale.

d.	$19^{cm},6.$	$15^{cm},1.$	$9^{cm},8.$	$5^{cm},7.$	$2^{cm},7.$	$1^{cm},7.$
I.	H.					
5.....	500	600	1000	1600	3000	3700
10.....	875	1150	1750	2675	4600	5400
15.....	1125	1450	2150	3200	5250	6250
20.....	1225	1600	2325	3500	5700	6700
25.....	1325	1725	2475	3750	6000	7000
30.....	1425	1825	2625	3900	6250	7150
35.....	1500	1900	2725	4000	6450	7325
40.....	1550	1950	2850	4100	6550	7500

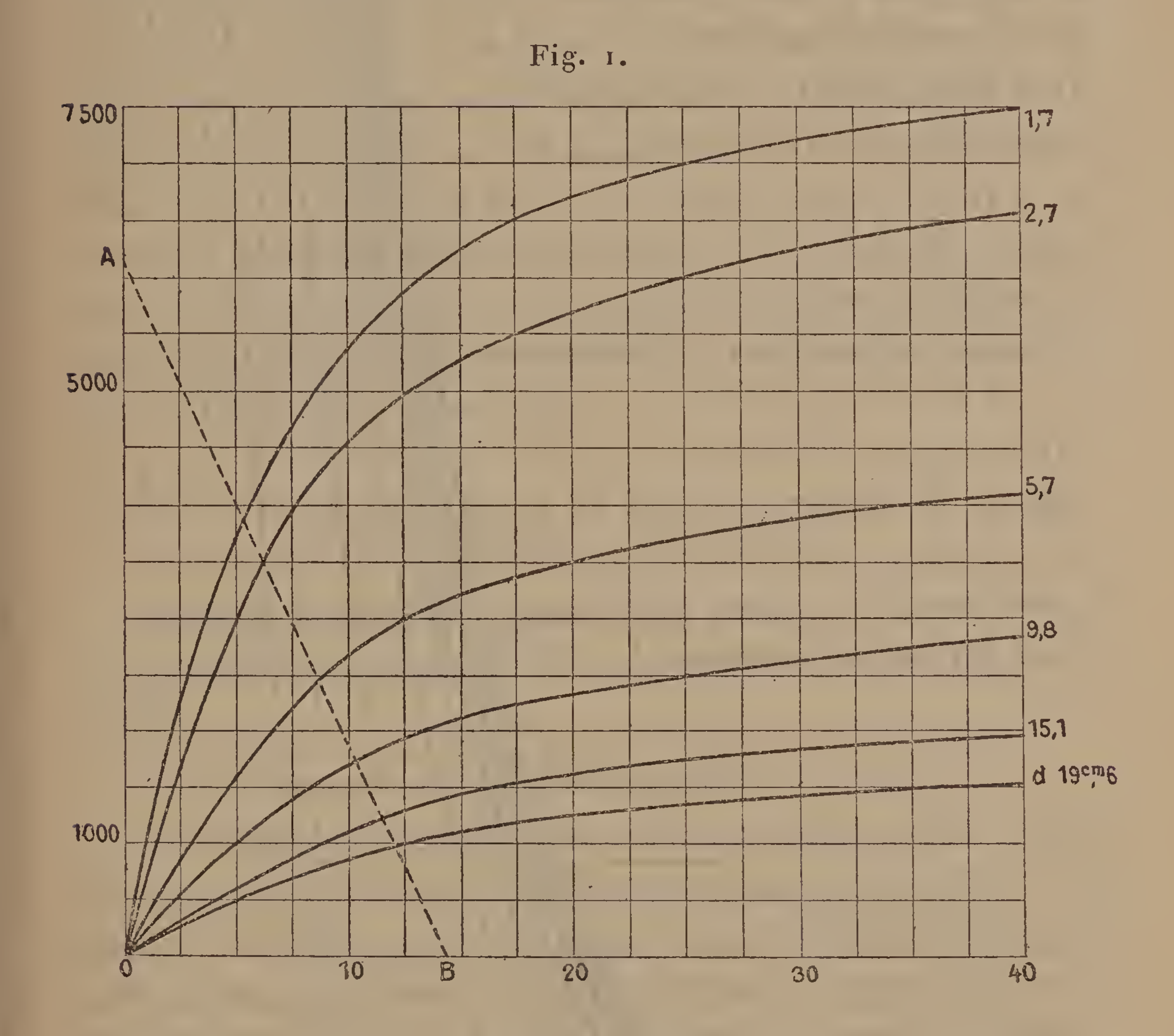
Les courbes de la *fig.* 1 donnent les valeurs du champ

en fonction du courant; celles de la *fig.* 2 les mêmes quantités en fonction de la distance des pôles. Les premières se laissent bien traduire par la formule connue de Frölich

$$H = \frac{I}{a + bI},$$

a et b étant deux constantes à déterminer pour chaque valeur de d. Quant aux secondes, il m'a été impossible de

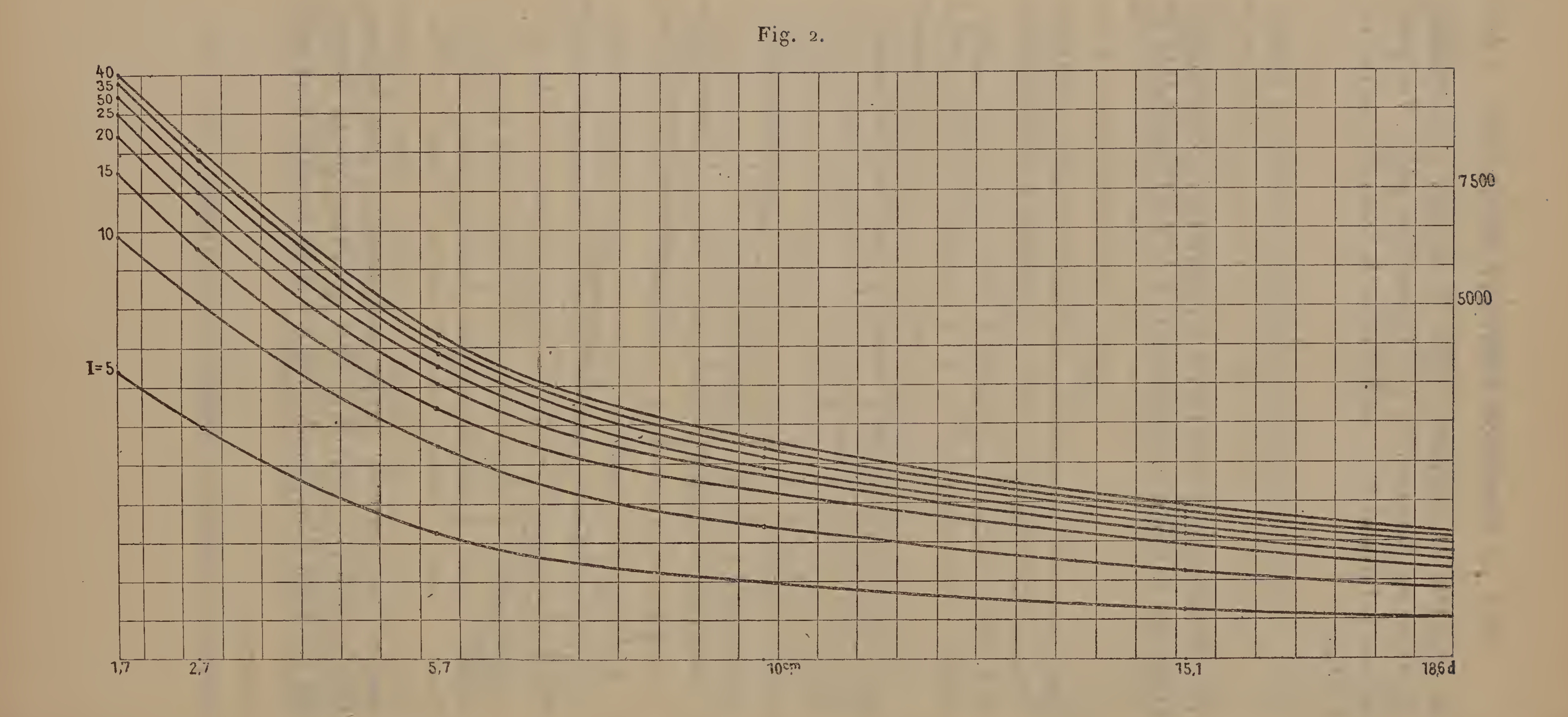
Fig. 1.



trouver une formule simple satisfaisant à tous les cas. Tout ce que l'on peut dire, c'est que, tant que la distance des pôles est plus grande que 5^{cm} et le courant plus petit

(¹) Leduc, *Journal de Physique*, (2), t. VI, p. 333.

Fig. 2.



que 15 ampères, on a sensiblement

$$Hd = \text{const.}$$

En dehors de ces limites, le produit Hd croît beaucoup avec d. Ainsi, à 40 ampères, il est de 31 000 pour $d = 20^{cm}$ et de 13000 pour $d = 1^{cm},7$. Cette remarque a d'ailleurs déjà été faite, notamment par M. Leduc [1]. Remarquons enfin que la saturation du fer doux commence de plus en plus tôt quand les pôles se rapprochent. Ainsi, dans les courbes de la *fig.* 1, les points où elles commencent à devenir concaves sont sensiblement sur une droite AB; le courant de saturation est d'environ 12 ampères pour $d = 20^{cm}$ et de 5^{amp} pour $d = 1^{cm},5$.

Cette étude préalable du champ avait, comme je l'ai dit, en dehors de son intérêt propre, l'avantage de donner une idée première approchée de la grandeur des rotations qu'on allait avoir à mesurer.

III. — *Mesure des rotations.*

Je ferai deux parts dans cette étude : la première se rapportera au spectre visible, la seconde au spectre ultraviolet.

a. — **Spectre visible.**

Cette partie du spectre est celle qui s'étend de la raie C à la raie G de la lumière solaire, ou de la raie 1 à la raie 7 du cadmium. Les mesures faites sur les liquides ont été effectuées du mois de mai au mois d'août, époque à laquelle on pouvait disposer du Soleil toute la journée. Pour les solides, au contraire, la saison a nécessité l'emploi de la lumière électrique et, par suite, d'un dispositif spécial destiné à donner des repères fixes dans le spectre.

1° *Emploi de la lumière solaire. Dispositions particulières.* — Les rayons lumineux fixés dans une direction invariable par un héliostat pénétraient dans la chambre noire et, dès leur entrée, rencontraient l'objectif d'une lunette astronomique de 1^m de foyer environ, dont on avait remplacé l'oculaire par un nicol polariseur invariablement fixe dans l'azimut zéro, c'est-à-dire sa section principale étant horizontale. Après l'avoir traversé, ils venaient converger sur la face antérieure du premier pôle de l'électro-aimant à la hauteur du canal cylindrique, en donnant une image très brillante du Soleil, puis pénétraient dans l'appareil magnétique. A la sortie du deuxième pôle se trouvait un nicol analyseur, maintenu dans un cercle divisé donnant la minute.

L'analyse de la lumière se faisait au moyen d'un goniomètre de Brunner, portant sur sa plate-forme un prisme de flint blanc de 60°. En avant du collimateur était placée une lentille cylindrique en verre de 1^{cm} de foyer, faisant converger le faisceau de rayons en une droite très lumineuse sur la fente élargie. Enfin, la lunette ordinaire était remplacée par une autre plus petite grossissant environ cinq fois. Il n'a jamais été trouvé avantageux d'augmenter la dispersion par l'addition d'un deuxième prisme. Quant à la lunette, son grossissement ne doit être ni trop fort pour ne pas trop affaiblir l'éclat du spectre, ni trop faible pour ne pas réduire la sensibilité d'une façon trop considérable. Il m'a paru que l'emploi de la lunette indiquée plus haut remplissait sensiblement les meilleures conditions sous ces deux rapports. Il faut cependant encore prendre la précaution de limiter le champ de l'instrument, en plaçant dans le plan focal une fente très étroite (1^{mm} environ), de façon que le réticule se trouve juste au milieu. Cette disposition a pour but de ne laisser apercevoir à l'observateur que la portion du spectre soumise à l'expérience

en supprimant toutes les autres. L'œil, n'étant plus fatigué par l'éclat excessif des régions qui ne sont pas éteintes, acquiert une sensibilité bien supérieure.

Il est même assez curieux de constater que cette sensibilité de l'œil ne va pas en décroissant d'une façon continue en passant du jaune au violet. Supposons, par exemple, qu'on interpose un quartz entre le polariseur et l'analyseur, et amenons la bande d'interférence qui en résulte, au moyen de l'analyseur, successivement dans les différentes régions du spectre. Si l'on répète un grand nombre de fois les lectures de l'analyseur pour chaque région, on constate que l'écart des différents nombres obtenus, avec leur valeur moyenne, est minimum dans le jaune, augmente dans le vert et revient, dans l'indigo, très sensiblement à la même valeur que dans le jaune. Cela tient à ce que, dans le jaune, la bande est absolument noire et tranche nettement sur le fond; dans le vert, elle est grise et se détache moins bien; enfin, dans l'indigo, par un effet de contraste, elle paraît jaune et se distingue très bien sur le fond violet, malgré la grande diminution d'éclat du spectre dans cette région. Bien entendu, cela ne se prolonge pas indéfiniment, et la sensibilité est minimum au delà de la raie G comme en deçà de la raie C.

Enfin, les liquides mis en expérience sont renfermés dans des tubes de longueur convenable, tels que les emploie M. Gernez [1] dans ses études récentes de polarisation rotatoire. Ce sont de simples tubes en verre de 1^{cm} de diamètre, présentant à chaque extrémité un bourrelet à face bien plane, sur laquelle on peut appliquer une mince lame de verre à faces parallèles. Une bague en caoutchouc, rabattue sur cette lame, la maintient pressée contre le plan et empêche toute fuite pour les liquides non volatils. Pour les substances volatiles, il suffit de les munir d'un pe-

---

(1) GERNEZ, *Journal de Physique*, (2), VI, p. 383; 1887.

tit tube latéral permettant de réparer les pertes sans toucher aux bagues. Il faut avoir soin, enfin, de choisir les glaces bien exemptes de trempe et, pour cela, en examiner beaucoup avant d'en trouver quelques-unes.

D'après ce que nous avons vu précédemment, il serait avantageux d'écarter les pièces polaires autant que possible et de placer entre elles un tube s'y adaptant exactement, puisque le produit du champ par la distance des pôles (nombre qui mesure précisément la rotation) croît avec cette distance. Mais, d'un autre côté, l'emploi de trop longs tubes présente des inconvénients au point de vue de l'homogénéité des liquides; je me suis arrêté à une longueur d'environ 6^{cm}.

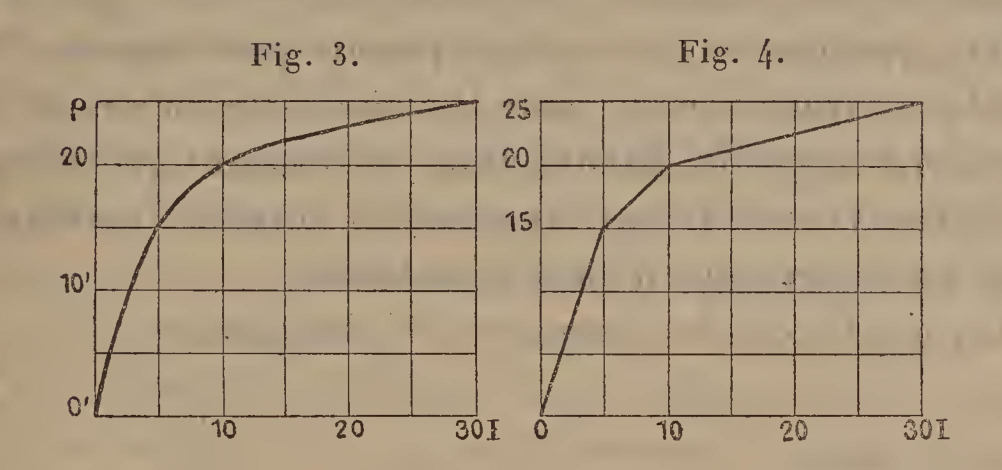
Toutes ces précautions étant prises et l'appareil bien réglé, ce qui exige des soins assez minutieux, on obtient dans la lunette un spectre d'un éclat incomparable et les mesures sont rendues faciles. Il n'a même pas été besoin d'ajouter à la rotation magnétique la rotation naturelle d'une lame de quartz. Cette lame, destinée à rendre la bande d'interférence plus nette, diminue en même temps sa vitesse de déplacement pour une même rotation de l'analyseur. Suivant les cas, il y a avantage ou non à l'employer; mais, dans les expériences actuelles, où toute espèce de trempe était évitée, la bande était si nette, même pour une rotation de 5°, que cette addition était plutôt désavantageuse. On ne l'a faite que pour mesurer la rotation propre des plaques de verre qui terminent les tubes, rotation qui n'est que de quelques dizaines de minutes, et qu'il importait de connaître avec une grande précision.

Le premier soin à prendre était donc d'étudier les plaques de verre au point de vue de leur influence sur la rotation totale, et cela à deux points de vue différents : 1° influence de l'intensité du courant sur le pouvoir rotatoire relatif à une couleur déterminée (la raie D); 2° pou-

voir rotatoire pour un courant déterminé relatif aux différentes longueurs d'onde.

Le résultat peut être représenté par la courbe suivante (*fig.* 3), où les abscisses représentent les ampères et les

Fig. 3. Fig. 4.



ordonnées les rotations en minutes. Ils se rapportent à une distance invariable (6^cm^) des pôles. Pour la commodité des calculs, on peut d'ailleurs lui substituer, sans erreur appréciable, un ensemble de trois droites tel qu'il est figuré (*fig.* 4) et prendre

	Par ampère.
De 0 à 5^amp^...........	3'
5 à 10...........	1
10 à 30...........	0,25 ou 15"

Quant à la dispersion rotatoire magnétique, voici les nombres trouvés se rapportant à un courant de 16^amp^,5 :

Raies.	Observé.	Calculé.
C.................	17',5	17',7
D.................	22	22
E.................	26	27,5
F.................	32	32,2
G.................	42	41,2

J'ai mis dans la troisième colonne les rotations calculées, en prenant pour point de départ la raie D et en appliquant la loi de l'inverse du carré de la longueur d'onde; ces nombres coïncident presque exactement avec ceux de la précédente colonne. Évidemment, ce n'est pas la loi exacte, puisque nous nous proposons précisément d'établir le contraire; mais, pour la commodité du calcul, elle nous sera très utile. Étant donné un courant quelconque, nous trouverons immédiatement la rotation correspondant à une longueur d'onde déterminée.

Je rappelle que les longueurs d'onde sont :

Raies.	λ.	$\left(\frac{\lambda_D}{\lambda}\right)^2$.
C	65,67	0,805
D	58,93	1
E	52,71	1,250
F	48,62	1,468
G	43,04	1,874

Les liquides sur lesquels j'ai opéré sont les mêmes que ceux de Verdet, à savoir : le sulfure de carbone bien pur et la créosote pure du commerce. Pour éliminer une des causes d'erreur les plus graves dans les expériences de Verdet, la variation du champ dans le courant d'une expérience portant sur toute l'étendue du spectre, et au lieu de calculer comme lui cette erreur, ce qui est toujours délicat, je me suis arrêté au moyen suivant. Deux tubes de même longueur, contenant chacun un des liquides, étaient situés côte à côte sur un même support pouvant glisser dans une coulisse et placés dans le champ magnétique. Le réticule de la lunette étant pointé sur une raie déterminée, C par exemple, et l'électro-aimant excité par un courant connu, on plaçait le premier tube au moyen de la coulisse bien normalement au faisceau lumineux, ce qu'il est toujours facile de réaliser en observant l'image réflé-

chie par la première glace. On amenait la bande sur le réticule et on lisait la position de l'analyseur. Aussitôt après, le deuxième tube était poussé à la place du premier et l'on faisait les mêmes lectures. Cette manœuvre, répétée plusieurs fois et toujours en alternant, se faisait très rapidement avec un peu d'habitude, et l'on constatait d'ailleurs directement : 1° par un ampèremètre; 2° par un déclinomètre installé à quelque distance, que le courant ni le champ n'avait varié. Dans tous les cas, la méthode des observations croisées éliminerait complètement toute variation de ce chef.

Cette série d'expériences était répétée pour chaque raie; en arrivant à la raie G, le courant n'avait presque jamais sa valeur initiale, mais le rapport des rotations des deux substances était directement comparable dans toute l'étendue du spectre. Un thermomètre divisé en $\frac{1}{10}$ de degré donnait la température du champ au voisinage des deux tubes; d'ailleurs sa variation est sans importance sur la rotation entre les limites observées. Chaque série donnait un Tableau analogue au suivant, que je transcris en entier.

R désigne la rotation totale observée pour le sulfure de carbone;

r la rotation des glaces relative à la raie D;

r_1 la même rotation calculée pour chaque raie;

ρ la rotation vraie du sulfure de carbone;

R′ et ρ' des quantités analogues pour la créosote;

I l'intensité du courant.

Raies.	I.	R.	R′.	r.	r_1.	ρ.	ρ'.
		° ′	° ′	′ ″	′	° ′	° ′
C.....	19,5	8.19	5.26	22.22,5	18	8.1	5.8
D.....	»	10.52	7.13	»	22	10.30	6.51
E.....	»	14.10	9.28	»	28	13.42	9.0
F.....	»	17.35	11.40	»	33	17.2	11.7
G.....	»	24.10	16.12	»	42	23.28	15.30

On en déduit le rapport $\frac{\rho}{\rho'}$, et la moyenne de tous les Tableaux doit donner une valeur très approchée de la vérité.

Pour une raie déterminée, l'écart entre la valeur moyenne des rotations observées et l'une quelconque d'entre elles peut servir à mesurer la précision. Cet écart a été maximum pour la raie G où elle a atteint ρ'; et encore était-ce pour la créosote qui absorbe d'une façon notable la partie violette du spectre. L'écart maximum de deux lectures était donc de 10′. Le premier de ces nombres correspond à une erreur relative de $\frac{1}{140}$ environ. En somme, on peut admettre que les rotations sont mesurées avec une approximation variant de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{150}$ de leur valeur, suivant les régions du spectre. En tenant compte de tous les résultats, on obtient pour valeur du rapport $\frac{\rho}{\rho'}$ relatif aux différentes raies le Tableau suivant :

Raies.	$\frac{\rho}{\rho'}$.
C	1,558
D	1,532
E	1,525
F	1,516
G	1,512

sans qu'on puisse répondre du dernier chiffre décimal.

2° *Mesure des indices.* — Pour pouvoir comparer ces résultats à ceux de la théorie, il faut maintenant mesurer les indices des deux corps. Cette mesure, en général fort simple, est assez délicate quand il s'agit de liquides, car la température a une influence énorme, et il est impossible d'avoir, même pendant quelques minutes, une coïncidence rigoureuse du réticule avec une raie du spectre. M. Dufet (1) a calculé les variations de l'indice pour un

(1) Dufet, Thèse pour le doctorat.

certain nombre de liquides; de ses expériences et des miennes, on peut conclure que, pour le sulfure de carbone, une élévation de $\frac{1}{10}$ de degré produit une diminution de la déviation minimum d'environ 30″ pour la raie D, dans les conditions où j'opérais, ce qui correspond à une diminution de l'indice d'une unité du quatrième ordre décimal. D'une augmentation de 1° résulterait donc une diminution de 1 unité du troisième ordre, quantité dont il est absolument nécessaire de tenir compte. D'autant plus que, dans le cours d'une expérience comprenant la mesure des indices depuis la raie C jusqu'à la raie G, la température variait quelquefois de plus de 2°.

Au lieu de prendre, comme Verdet, la moyenne d'expériences faites à des températures à peu près équidistantes de la température moyenne, j'ai préféré calculer le coefficient de variation de l'indice pour chaque raie, et ramener tous ces indices à la même température.

L'appareil dont je me suis servi se compose d'un goniomètre de Brunner qui donne directement les 10″ et par évaluation les 5″. Le prisme, également construit par Brunner, a un angle de 59° 53′ 10″, et est formé de trois lames de verre à faces rigoureusement parallèles et planes, collées par un biseau à la gomme arabique. On peut y adapter un couvercle bien rodé muni d'une ouverture circulaire, destinée à introduire dans le tube un léger thermomètre. Le prisme une fois plein de liquide, on ajuste avec un peu de graisse le couvercle, puis le thermomètre dont le réservoir plonge jusque près de l'endroit où doit passer le rayon lumineux. Il est alors presque hermétiquement fermé et l'évaporation y est insensible. On le place, avec les précautions ordinaires, sur la plate-forme de l'instrument, qui est ainsi prêt pour l'expérience. Au commencement et à la fin de chaque pointé relatif à une raie, on lit la température : le thermomètre est divisé en

$\frac{1}{10}$ de degré, et l'on évalue facilement à la loupe le $\frac{1}{50}$. Il a d'ailleurs été soigneusement comparé à un thermomètre étalon, et l'on a tenu compte du léger déplacement du zéro. On a pu ramener ainsi tous les indices à la température de 25°, température moyenne à laquelle ont été mesurées les rotations électromagnétiques.

On trouve pour influence de $\frac{1}{10}$ de degré sur la déviation minimum les nombres ci-après :

Raies.	Cs^2.	Créosote.
C	25",8	15",1
D	28,9	17,0
E	31,0	17,5
F	33,1	18,1
G	35,5	18,7

Trois termes de la formule de Cauchy suffisent parfaitement pour représenter la loi de la dispersion. On obtient, en calculant les coefficients au moyen des raies C, E et G.

Pour le sulfure de carbone... $n = 1,58304 + \frac{113,073}{\lambda^2} + \frac{96486}{\lambda^4}$

Pour la créosote .... $n = 1,51195 + \frac{65,947}{\lambda^2} + \frac{40194}{\lambda^4}$

Comparaison des résultats.

		C.	D.	E.	F.	G.
Cs^2	Observé...	1,61445	1,62361	1,63624	1,64801	1,67220
	Calculé....	1,61445	1,62360	1,63624	1,64814	1,67220
	Différence..	0	0	0	—1	0
Créosote	Observé...	1,52940	1,53441	1,54089	1,54714	1,55926
	Calculé....	1,52940	1,53430	1,54089	1,54703	1,55926
	Différence..	0	+1	0	+1	0

Degré d'approximation égal à la précision des expériences.

3° *Étude des résultats.* — Il ne s'agit plus maintenant que de comparer les rotations trouvées à la formule théorique

$$\rho = \frac{C}{\lambda}(n + \gamma m),$$

en posant $C = 2\pi e H(2\alpha + \beta)$:

$$\gamma = \frac{2(\alpha + \beta)}{2\alpha + \beta},$$

$$m = -\lambda \frac{dn}{d\lambda} = 2\left(n - A + \frac{C}{\lambda^4}\right).$$

Voici les valeurs de m pour les deux liquides :

Raies.	Cs^2.	Créosote.
C..........	0,073196	0,039222
D..........	0,097141	0,051586
E..........	0,131400	0,068294
F..........	0,164474	0,084766
G..........	0,234556	0,118046

Mais, d'après le principe même de la méthode, c'est le rapport des rotations des deux liquides qui est déterminé directement pour chaque raie, c'est-à-dire la quantité

$$\frac{\rho}{\rho'} = \omega = K \frac{n + \gamma m}{n' + \gamma' m'},$$

en posant

$$K = \frac{C}{C'},$$

les lettres accentuées se rapportant au second corps. Il y entre trois constantes : il faudra donc trois observations pour les déterminer. On prendra, par exemple, les valeurs de ω relatives aux raies C, E et G, on en tirera les valeurs K, γ et γ' et l'on calculera les rapports ω pour les raies D et F. Mais il m'a paru plus simple d'opérer autrement.

En prenant la formule se rapportant à un seul liquide, comme, en somme, le champ n'a pas beaucoup varié, on pourra, au moyen de deux observations, obtenir une valeur approchée de C et γ. De même pour l'autre substance.

Par suite, on aura des valeurs approchées de $\frac{C}{C'} = K$ de γ et de γ', et il suffira, par quelques tâtonnements, de les modifier légèrement pour avoir celles qui conviennent le mieux aux observations. C'est ainsi qu'on déduit des expériences relatives aux raies D et F

$$\gamma = 15{,}5,$$
$$\gamma' = 35{,}4,$$
$$K = 1{,}73.$$

Et il s'est trouvé qu'après quelques tâtonnements la suite des nombres écrits (p. 110) était le mieux représentée en prenant

$$\gamma = 15,$$
$$\gamma' = 35,$$
$$C = 1{,}661,$$

comme on peut s'en assurer par le Tableau suivant :

Raies.	ω observé.	ω calculé.	Différence.
C...........	1,558	1,553	+0,005
D...........	1,532	1,533	—0,001
E...........	1,525	1,525	0
F...........	1,516	1,515	+0,001
G...........	1,512	1,516	—0,004

La concordance est aussi complète qu'on pouvait le désirer.

Il est intéressant de comparer les rotations trouvées à celles que donnerait la formule de Maxwell. C'est, en effet, celle qui représentait le mieux les expériences de

Verdet, sans toutefois donner des résultats suffisamment approchés, surtout avec la créosote. En employant la même méthode que pour la formule précédente, c'est-à-dire en prenant le rapport de ρ à ρ', nous aurons

$$\frac{\rho}{\rho'} = \omega = C \frac{n^2}{n'^2} \frac{n+m}{n'+m'},$$

en gardant les mêmes notations. Il s'ensuit que la quantité

$$\omega \frac{n'^2}{n^2} \frac{n'+m'}{n+m} = C$$

doit être une constante. Si l'on fait le calcul, on trouve :

Raies.	C.
C....................	1,300
D....................	1,261
E....................	1,231
F....................	1,203
G....................	1,158

quantité qui varie de $\frac{1}{9}$ de sa valeur. On peut donc définitivement, je crois, rejeter l'expression de Maxwell.

Quant à la nôtre, elle convient bien dans le spectre visible aux deux liquides employés, et vraisemblablement alors à tous les autres; mais, avant d'admettre sa généralité, on doit examiner si elle s'applique aussi bien aux solides.

4° *Emploi de la lumière électrique.* — Comme, dans ces expériences sur les solides, je ne pouvais plus employer la lumière solaire, le premier soin dont il fallait se préoccuper était de produire une source lumineuse suffisamment intense. La lampe électrique ordinaire des cabinets de Physique était loin d'être suffisante, et d'ailleurs les charbons s'usent si vite que les observations sont constam-

ment interrompues par la nécessité de les renouveler. Grâce à l'obligeance de M. H. Fontaine, j'ai pu être mis en possession d'un grand régulateur de marine muni de charbons de $1^{cm},5$ de diamètre, absorbant environ 3 chevaux; il était alimenté directement par une machine Gramme. A 10^{cm} environ en avant de l'arc était placée une grosse lentille demi-boule combinée avec une autre lentille convergente située à $1^{m},50$ environ, et faisant converger sur le pôle antérieur de l'électro-aimant l'image brillante de l'extrémité du charbon positif. Cette disposition causait une assez grande perte de lumière; mais il était impossible de l'éviter, la présence de l'électro-aimant produisant sur l'arc, quand il était trop rapproché, des perturbations considérables qui faisaient dévier subitement les rayons lumineux.

Pour avoir des points de repère fixes dans le spectre, on avait placé derrière le polariseur deux pointes de cadmium entre lesquelles éclataient les étincelles d'une bobine de Ruhmkorff condensées au moyen d'une bouteille de Leyde intercalée sur le circuit induit. Ces pointes sont portées par des pinces se vissant dans un support en ébonite, de façon qu'on puisse leur donner la distance convenable (quelques millimètres). Au moment de faire une expérience, un volet placé avant l'appareil à étincelles, et pouvant être mû de loin, interceptait la lumière de la lampe, et ne laissait passer que celle de la vapeur de cadmium. Une fois le réticule pointé sur la raie voulue, on supprimait le courant inducteur et on abaissait le volet. Quant à la méthode d'observation, on n'y avait apporté aucune modification.

Un des plus grands inconvénients que l'on rencontre dans cette étude, et auquel il est impossible de remédier, c'est la trempe inévitable des verres. J'ai examiné un nombre considérable d'échantillons sans en trouver un seul

qui en fût complètement exempt. Quelques-uns même, sur lesquels il eût été important d'opérer à cause de leur grande densité et de leur fort indice, dépolarisaient entièrement la lumière. Après de longues recherches, j'ai dû me borner à quatre échantillons à peu près acceptables, surtout dans certaines régions.

Je les désignerai par les numéros 1, 2, 3 et 4.

Les numéros 1 et 2 appartenaient au laboratoire. Le premier est un parallélépipède de flint jaune très réfringent; sa densité est de 4,083; sa longueur $5^{cm},1$. Le deuxième est un cylindre de crown blanc, très peu réfringent de 5^{cm} de longueur; sa densité est de 2,552. Le troisième est un petit parallélépipède de flint lourd de $2^{cm},5$ de longueur, donné par Faraday à M. Deville et intéressant à ce titre. C'est le plus réfringent de tous et le plus lourd ($d = 5,325$). Enfin le quatrième est un prisme en flint lourd de 2^{cm} de longueur; $d = 4,390$.

On a comparé, d'après la méthode exposée à propos des liquides, les numéros 1 et 2, puis 3 et 4. Les deux premiers sont les moins trempés, surtout le second. Néanmoins, on a obtenu cette fois une précision bien plus grande en plaçant sur le trajet des rayons lumineux un quartz de 2^{mm} environ dont la rotation s'ajoutait à la rotation magnétique et rendait la bande très nette. Pour tâcher de diminuer l'erreur relative en augmentant la rotation, et en même temps éliminer la détermination difficile du zéro, on renversait le courant dans l'électro-aimant. Mais il s'est trouvé que la lecture, dans cette nouvelle position, était devenue bien moins sûre et que la bande s'était beaucoup élargie. Cela est facile à comprendre. En effet, dans le premier cas, les deux rotations du quartz et du verre s'ajoutent et tendent toutes les deux à resserrer l'espace éteint dans le spectre. Dans le second cas, au contraire, elles se retranchent et tendent à élargir cet espace. Comme, dans

ces expériences, les rotations du quartz et celles du verre étaient tout à fait du même ordre de grandeur, les deux mesures pour les deux sens du courant n'étaient plus comparables. Comme l'a fait remarquer Verdet, cette méthode ne peut donner de bons résultats que si la rotation auxiliaire du quartz est très grande, par rapport à celle que l'on veut mesurer.

J'ai remédié à cet inconvénient, en plaçant sur le trajet des rayons, non plus un quartz, mais deux successivement, de même épaisseur et de rotation contraire. En changeant le sens du courant on substituait le deuxième quartz au premier, de façon à produire toujours une addition des rotations. A cet effet, les deux quartz étaient fixés sur un support se déplaçant dans une coulisse fixée invariablement devant l'ouverture du pôle postérieur. Le déplacement se faisait de façon que ces deux quartz fussent constamment bien perpendiculaires à la direction des rayons lumineux.

Voici donc la marche d'une expérience. On intercepte au moyen du volet mobile la lumière de la lampe électrique, et on fait éclater les étincelles entre les pointes de cadmium; une fois le réticule pointé sur une raie, et la lunette fixée dans cette position, on supprime les étincelles et la lumière électrique est admise.

Le courant ayant un certain sens dans l'électro-aimant, on interpose le quartz dont la rotation s'ajoute à celle du verre, et on lit la position de l'analyseur, quand la bande se trouve sous le réticule, en substituant alternativement une substance à l'autre, comme il a été dit. Cela fait, on intervertit le courant, après avoir fait glisser le deuxième quartz à la place du premier. Les mêmes lectures étant faites, il suffit, pour avoir la rotation de chacun des verres, de retrancher du déplacement total correspondant de l'analyseur la somme des rotations des deux quartz.

Cette dernière mesure se fait très exactement et n'introduit qu'une erreur bien plus faible que celle qui eût résulté de la détermination du zéro. Cette série d'opérations était répétée depuis la raie 1 jusqu'à la raie 7 du cadmium; de plus on l'a étendue à quelques autres raies brillantes fournies par l'étincelle, dont on a mesuré ensuite les longueurs d'onde, et que je désignerai par α, β et γ. On obtient ainsi des tableaux analogues au suivant :

Raies.	$\rho + r$.	$\rho' + r$.	r (quartz).	(1). ρ.	(2). ρ'.	$\frac{\rho}{\rho'}$.
	° ′	° ′	° ′	°	° ′	
α......	65.22,5	49.21	39.24,2	25.58,3	9.56,8	2,611
1......	71. 7,5	53.26	42.53,6	28.13,9	10.32,4	2,678
β......	79. 8,5	59. 2,5	47.18,8	31.49,7	11.43,7	2,713
2......	88.36	65.45,3	52.45,75	35.50,25	13. 0,0	2,757
3......	89.53,33	66.58	53.49,8	36. 3,53	13. 8,2	2,744
4......	100.13	74.24	59.39,15	40.33,85	14.44,85	2,751
γ......	104.10	77. 0,75	61.49,0	42.21,0	15.11,75	2,786
5......	115.18,5	84.43	67.39,5	47.39,0	17. 3,5	2,793
6......	121.48	89.10,75	71.37,0	50.11,0	17.33,75	2,857
7......	140.39,5	101.39	81.17,4	59.22,1	20.21,6	2,916

Dans cette série, que j'ai prise au hasard parmi beaucoup d'autres, il y a une erreur sur la raie 2 ; le rapport $\frac{\rho}{\rho'}$ ne varie pas d'une manière continue.

A part ce point, la variation est bien régulière. Il en est de même pour les autres Tableaux. En prenant la moyenne de tous les résultats, on obtient les nombres suivants définitifs pour $\frac{\rho}{\rho'}$:

Raies.	$\frac{\rho}{\rho'}$ $\left(\frac{1}{2}\right)$.
α....................	2,667
1....................	2,673
β....................	2,716
2....................	2,749

Raies.	$\frac{\rho}{\rho'}\left(\frac{1}{2}\right)$.
3	2,753
4	2,780
γ	2,794
5	2,832
6	2,857
7	2,916

A la vérité, la valeur obtenue pour la raie α était plus faible (2,634) que celle qui est inscrite ici. Mais, si on construit une courbe, en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les rapports $\frac{\rho}{\rho'}$, on constate que ce nombre 2,634 doit être inexact, et que c'est le nombre 2,667 qu'on aurait dû trouver. Comme la raie α se trouve dans le rouge et qu'il est difficile d'observer dans cette région, la bande étant mal limitée vers la gauche, je n'ai pas hésité à corriger l'expérience.

Quant aux deux autres matières (3) et (4), je les ai comparées ensemble, et, sans insister plus longuement, je donne immédiatement les résultats trouvés.

Raies.	$\frac{\rho}{\rho'}\left(\frac{3}{4}\right)$
α	1,79
1	1,795
β	1,805
2	1,814
3	1,816
4	1,825
γ	1,83
5	1,84
6	1,85
7	1,86

D'ailleurs, ces échantillons sont plus trempés que les autres ; c'est pourquoi je n'ai guère donné que deux décimales. On a corrigé, comme précédemment, la valeur cor-

respondant à la raie β, au moyen d'une courbe. On avait trouvé 1,833; c'était évidemment une erreur, et je l'ai ramenée à 1,805.

Pour pouvoir comparer ces résultats à la formule théorique, il faut d'abord connaître les longueurs d'onde des raies employées. Les sept principales du cadmium sont bien connues; elles ont été déterminées par M. Mascart [1] et M. Cornu [2]; les trois autres, que j'ai désignées par α, β et γ, étaient plus faibles et ne semblaient pas appartenir à la vapeur de ce métal. Je les ai déterminées au moyen d'un réseau de Brunner en même temps que j'observais les sept autres qui devaient me servir de comparaison. Ayant retrouvé les mêmes nombres que M. Mascart, j'ai admis que les valeurs des trois premières étaient aussi exactes. Ce sont donc :

Raies.	λ.
α	67,520
1	64,370
β	56,776
2	53,771
3	53,363
4	50,844
γ	50,003
5	47,986
6	46,765
7	44,145

5° *Mesure des indices.* — Pour étudier la dispersion des quatre échantillons de verre, on a abattu sur une des arêtes des trois premiers un petit prisme d'environ 60° dont les faces ont été rigoureusement aplanies. Le n° 4

(1) MASCART, *Annales de l'École Normale*, 1re série, t. IV, 1867, p. 7.

(2) CORNU, *Annales de l'École Normale*, 2e série, t. III, 1874, et IX, 1880, p. 21.

avait, par lui-même, la forme d'un prisme équilatéral. Tous les indices mesurés se rapportent, ainsi que les rotations, à une température moyenne de 20°. D'ailleurs, dans le cas des solides, la température a une influence négligeable sur ces deux quantités, du moins entre des limites qui n'ont pas été dépassées.

Je donnerai simplement les formules qui représentent la dispersion des quatre substances. La concordance avec les indices mesurés est parfaite jusqu'à la quatrième décimale inclusivement.

Numéros.

1 .... $n = 1,64956 + \frac{87,935}{\lambda^2} + \frac{35302}{\lambda^4}$,

2 .... $n = 1,51322 + \frac{55,3425}{\lambda^2} - \frac{12054,6}{\lambda^4}$.

3 .... $n = 1,80592 + \frac{127,02}{\lambda^2} + \frac{69373,4}{\lambda^4}$,

4 .... $n = 1,67128 + \frac{94,8667}{\lambda^2} + \frac{43962}{\lambda^4}$.

6° *Étude des résultats.* — En opérant de la même façon que pour les liquides, par tâtonnements, on trouve :

Pour les matières 1 et 2,

$$\gamma = 13,035,$$
$$\gamma' = 28,90,$$
$$k = 2,444.$$

Comparaison des rapports $\frac{\rho}{\rho'}$:

Raies.	Observé.	Calculé.	Différence.
α	2,667	2,665	+0,002
1	2,673	2,678	—0,005
β	2,716	2,725	—0,009
2	2,749	2,753	+0,006
3	2,753	2,758	—0,005

Raies.	Observé.	Calculé.	Différence.
4	2,780	2,788	—0,008
γ	2,794	2,797	—0,003
5	2,832	2,832	0
6	2,857	2,854	+0,003
7	2,916	2,916	0

Et pour les matières 3 et 4 :

$$\gamma = 8{,}011,$$
$$\gamma' = 9{,}197,$$
$$k = 1{,}6135.$$

Ce qui donne le Tableau suivant :

Raies.	Observé.	Calculé.	Différence.
α	1,79	1,79	0
1	1,795	1,795	0
β	1,805	1,811	—0,006
2	1,814	1,820	—0,006
3	1,816	1,821	—0,005
4	1,825	1,828	—0,003
γ	1,83	1,834	—0,004
5	1,84	1,841	—0,001
6	1,85	1,847	+0,003
7	1,86	1,860	0

On peut considérer l'accord comme absolu, surtout si l'on tient compte des difficultés qui proviennent de la trempe.

Quant à la façon dont varient ces coefficients γ avec les différentes matières, les expériences sont trop peu nombreuses pour qu'on puisse en rien tirer de général. Cependant on peut faire à ce sujet quelques remarques intéressantes. Si nous les comparons à la densité des échantillons de verre, nous obtenons les nombres ci-après :

Échantillons.	Densité.	γ.	γd^2.	
2.........	2,552	28,90	187	Moy. 200
1.........	4,083	13,035	210	
4.........	4,390	9,197	178	
3.........	5,325	8,011	224	

Il montre très nettement que γ va en croissant à mesure que la densité diminue, et assez sensiblement en raison inverse du carré de la densité.

Si on les compare à la dispersion $n_7 - n_1$, on trouve encore qu'ils varient en sens inverse, ainsi que de

$$\frac{n_7 - n_1}{n},$$

n étant l'indice moyen.

Enfin il était intéressant de les rapprocher d'un autre élément qui intervient probablement dans le phénomène de la rotation du plan de polarisation, à savoir du coefficient d'aimantation du corps. A cet effet, on a taillé des baguettes des quatre substances ayant la même longueur et sensiblement le même diamètre, et on les a suspendues à un fil de cocon sans torsion dans le champ uniforme de l'électro-aimant excité par un courant constant. Sous l'influence de la force magnétique, les barreaux oscillent et la durée d'une oscillation est donnée par l'expression

$$f^2 = \frac{\pi^2 m^2}{H^2} \frac{d}{f - f'},$$

m étant le rayon de giration du cylindre, H le champ, d la densité de la substance ; f et f' les moments magnétiques parallèlement et perpendiculairement au champ. En assimilant par extension le barreau à un ellipsoïde de révolution autour de son axe, ces moments magnétiques

sont de la forme

$$\frac{k}{1 + kL} \quad \text{et} \quad \frac{k}{1 + kM},$$

k étant le coefficient d'aimantation, L et M des coefficients numériques ne dépendant que de la forme du barreau, et seront, par suite, les mêmes pour les quatre. La différence $f - f'$ sera donc très sensiblement proportionnelle au carré k^2 du coefficient d'aimantation (en supposant ce dernier constant), et on pourra écrire

$$k = A \frac{m}{t} \sqrt{d}.$$

On obtient ainsi, en prenant l'un d'eux pour unité :

Échantillons.	m^2.	d.	t.	$\frac{m^2 d}{t^2}$.	k.
2	112,53	2,552	1,558	118,32	0,906
1	117,86	4,083	2,275	92,97	0,802
4	119,42	4,390	2,30	97,77	0,823
3	117,82	5,325	2,10	144,19	1,000

Si l'on forme alors le produit $k\sqrt[3]{d}$, on obtient une suite de nombres qui varient en sens inverse du coefficient γ, sans qu'on puisse rien conclure de plus.

Échantillons.	γ.	$k\sqrt[3]{d}$.
2	28,90	1,238
1	13,035	1,281
4	9,197	1,347
3	8,011	1,746

b. — Spectre ultra-violet.

La coïncidence entre l'expérience et la théorie est jusqu'à présent complète dans toute l'étendue du spectre

visible, du rouge au violet. La seule critique qu'on puisse faire, et que nous avons faite à propos des autres théories, c'est que les deux limites extrêmes sont bien rapprochées, et qu'il n'est pas étonnant qu'une formule qui contient trois constantes se trouve d'accord avec des expériences aussi peu étendues.

1. *Généralités. Choix de la méthode.* — Pour lever les derniers doutes, le seul moyen serait de prolonger les observations en deçà et au delà des deux longueurs d'onde C et G. En deçà de $\lambda = 67$, l'expérience n'est guère praticable et n'offrirait pas beaucoup d'intérêt à cause de la très lente variation du pouvoir rotatoire. Au contraire, au delà de $\lambda = 44$, ce pouvoir rotatoire commence à croître très rapidement, et ce serait un véritable critérium pour la formule que de pousser sa vérification jusque dans ces régions du spectre. J'ai déjà dit que M. Van Schaik avait tenté cette étude pour deux corps. J'ai montré que la formule théorique représentait ses résultats au degré de précision qu'il indiquait lui-même. Malheureusement, en premier lieu, cette approximation n'est guère suffisante, et en second lieu M. Van Schaik, ayant opéré sur le spectre solaire, n'a pu aller bien loin dans cette voie, à cause de la grande absorption des radiations ultra-violettes par l'air et surtout par les milieux qu'il employait, le verre et l'eau. Il n'a pas dépassé la raie N ($\lambda = 35,82$).

Il faut donc, s'il est possible, dépasser cette limite, et à cet effet ne s'adresser ni à la lumière solaire qui est limitée assez rapidement à la raie S($\lambda = 31$ environ), ni à la lumière électrique qui présente les mêmes inconvénients. Il ne reste alors que les spectres discontinus de vapeurs incandescentes comme celles du cadmium. C'est en effet le corps le plus commode pour ce genre de recherches, tant à cause des radiations bien séparées et nombreuses qu'il présente que de leur grande intensité. Il a été l'ob-

jet de recherches multiples destinées à fixer les longueurs d'onde de ces radiations, notamment de la part de MM. Mascart et Cornu (1). MM. Soret et Sarrazin (2), dans un Mémoire déjà cité, les ont étudiées au point de vue du pouvoir rotatoire du quartz. La dernière radiation transmissible à travers le spath ou le quartz a pour longueur d'onde $\lambda = 21,421$; on la désigne par le numéro 26. On voit donc combien on peut aller loin dans cette voie.

Quant à la méthode d'observation, celle qui se présentait tout naturellement à l'esprit comme la plus simple et la plus employée était évidemment l'utilisation de la fluorescence du verre d'urane ou de l'esculine. C'est par ce procédé que MM. Soret et Sarrazin ont étudié le pouvoir rotatoire du quartz, de même M. Van Schaik. Aussi est-ce lui que j'ai essayé tout d'abord. Les mauvais résultats qu'il m'a donnés, alors que d'autres expérimentateurs en ont tiré un bon parti, sont faciles à expliquer. Les conditions ne sont en effet pas les mêmes. MM. Soret et Sarrazin, par exemple, opéraient sur des canons de quartz ayant plusieurs centimètres d'épaisseur; les bandes d'interférence étaient alors fort nombreuses et très étroites; entre deux bandes consécutives subsistait une quantité de lumière considérable qui faisait ressortir vivement les plages sombres. De plus, une erreur même de plusieurs degrés sur la position de l'analyseur ne produisait qu'une erreur relative très faible par rapport à une rotation totale de plusieurs milliers de degrés. Pour M. Van Schaik, il observait dans le spectre solaire, c'est-à-dire dans un spectre très intense et continu. Quelque large que soit la bande, et elle l'est incomparablement plus qu'avec un quartz, il y aura toujours de chaque côté une zone lumi-

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

neuse qui permettra d'en évaluer approximativement le milieu. Enfin il était intéressant de dépasser la limite atteinte par ce procédé (la raie N).

Il n'en est plus de même avec un spectre discontinu; une fois une raie éteinte, on n'a plus de points de repère pour juger de la position de la bande si cette raie est absolument isolée; si elle est voisine d'autres, sa largeur pourra affaiblir en même temps celles-ci, qui par suite du peu de sensibilité de l'œil disparaîtront en même temps. Il en résulte une grande incertitude sur le moment de l'extinction, incertitude de plusieurs degrés qui, portant sur une centaine de degrés, donne une erreur relative considérable.

Seuls, les procédés photographiques, avec la sensibilité extrême qu'ils ont atteinte, pouvaient lever la difficulté. Leur usage rend l'expérience plus sûre, mais bien plus pénible; on ne peut en effet opérer que par tâtonnements successifs, et chaque tâtonnement exige une manipulation complète. J'ai employé exclusivement le procédé au gélatinobromure d'argent qui, grâce à sa sensibilité, permet de réduire considérablement le temps de pose.

2. *Dispositions particulières.* — L'appareil magnétique n'a subi aucune modification. Quant au système optique, il a été nécessaire de lui apporter quelques changements en rapport avec le but spécial auquel il se trouvait destiné.

La source lumineuse était produite par des étincelles jaillissant entre deux fortes pointes de cadmium supportées par un pied en ébonite. Ces pointes étaient reliées à une grosse bobine de Ruhmkorff de 1^{m} de long environ et de 30^{cm} de diamètre, alimentée, par l'intermédiaire d'un interrupteur de Foucault, par le courant de 10 accumulateurs donnant environ 15^{amp}. Dans ces conditions, la bobine est capable de donner des étincelles de 40^{cm} environ.

Mais on rapprochait les pointes de cadmium à quelques millimètres l'une de l'autre, et on mettait le fil induit de la bobine en communication avec une bouteille de Leyde. Cette disposition diminue beaucoup la distance explosive en augmentant d'une part la durée de l'étincelle qui finit par devenir absolument continue, et d'autre part son éclat, qui égale presque la lumière de l'arc électrique. Cette source lumineuse était placée sensiblement au foyer d'une lentille de quartz de 8^{cm} de distance focale, donnant à sa sortie une série de faisceaux de rayons parallèles qui venaient tomber sur le polariseur.

L'emploi d'un nicol comme polariseur est impossible. En effet, comme l'ont déjà remarqué MM. Soret et Sarrazin, la couche de baume de Canada qui colle les deux moitiés des prismes arrête complètement les radiations ultra-violettes à partir de la raie 12 ($\lambda = 32,47$). On pourrait se servir d'un prisme de Foucault qui ne renferme que de l'air, mais il devrait subir pour cela une modification dans la taille qui me l'a fait abandonner; celui que j'avais à ma disposition avait d'abord un champ très étroit, et qui de plus se déplaçait quand on faisait tourner l'appareil autour de son axe, si bien qu'il arrivait que le faisceau tombant dans le champ magnétique n'était plus polarisé.

Je me suis servi simplement d'un gros canon de spath donnant deux images d'un diaphragme circulaire fixé en avant, dont l'une n'est pas déviée sensiblement quand on fait tourner le prisme, tandis que l'autre est arrêtée par un diaphragme semblable placé derrière. Ce prisme était fixé au centre du cercle divisé qui avait servi aux expériences précédentes.

Au delà de l'appareil magnétique et séparé de lui par une cloison percée d'un très petit trou, de façon à se trouver dans l'obscurité la plus complète, était disposé le go-

niomètre de Brunner. Sur sa plate-forme un prisme de spath de 60° servait à la fois pour disperser et pour analyser la lumière. Enfin la grande lunette du goniomètre était remplacée par une petite lunette analogue à celle dont j'ai déjà parlé, mais munie d'un objectif en quartz et de l'oculaire photographique de M. Mascart (1). Je rappelle que cet instrument est formé simplement d'un oculaire dont on a enlevé la première lentille, qu'on a remplacée par une petite monture métallique où l'on peut emprisonner la plaque sensible. Le collimateur était supprimé, les rayons, après avoir traversé toute la longueur de l'appareil magnétique étant très sensiblement parallèles; enfin, pour augmenter encore l'intensité, on mettait la lunette directement au point sur l'étincelle; on obtenait ainsi dans le plan du réticule un spectre formé de taches rondes colorées extrêmement brillantes et bien séparées.

Une fois en possession de la méthode et après l'avoir éprouvée en opérant sur une lame de quartz, je me suis trouvé assez embarrassé pour le choix du corps transparent à employer. En général, on n'indique comme substance laissant passer les rayons ultra-violets que le quartz et le spath. Le premier jouit d'un pouvoir rotatoire naturel qui doit masquer presque complètement son pouvoir rotatoire magnétique; le deuxième n'a qu'un pouvoir rotatoire magnétique extrêmement faible, comme l'a montré M. Chauvin (2). Heureusement, en essayant le sel gemme, j'ai constaté qu'il laissait passer également bien toutes les radiations du cadmium jusqu'aux plus réfrangibles. De plus, son pouvoir rotatoire magnétique étudié par M. H. Becquerel est considérable : il atteint les $\frac{3}{4}$ de celui du sulfure de carbone. Mais, là encore, la

(1) Mascart, *Annales de l'École Normale supérieure*, t. I (1864), p. 219.

(2) Chauvin, *Comptes rendus*, t. CII, p. 972; 1886.

grande difficulté a été d'en trouver un échantillon qui fût exempt de trempe; M. Werlein m'en a prêté un assez homogène pour pouvoir être utilisé. C'est un prisme de $0^m,07$ de long, dont les deux bases sont bien planes et susceptibles d'un beau poli.

Pour simplifier les expériences et éviter le plus possible les tâtonnements inutiles, voici l'ordre de recherches que j'ai adopté.

3. Mesure des rotations dans le spectre visible;

4. Mesure des indices du sel gemme dans la même région.

De ces deux mesures, on déduit le nombre γ de la formule

$$\rho = \frac{c}{\lambda}\left(n - \gamma\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right).$$

5. Mesure des indices du même corps dans le spectre ultra-violet. En supposant exacte la formule précédente, et en l'appliquant à toutes les longueurs d'onde, on en déduit les rotations présumées.

6. Comparaison des rotations calculées aux rotations véritables.

3° *Mesure des rotations dans le spectre visible.* — Sans insister davantage sur ce point, qui n'a reçu aucune modification, la moyenne des rotations est pour les différentes raies :

Raies.	ρ.
	° ′
1	9,40
2	13,49
4	15,26
5	17,35
6	18,30
7	21, 3

Les pôles étaient écartés de $0^m,08$ environ et le courant de 20^{amp}, ce qui correspond à un champ d'environ 2700 C.G.S.

4° *Mesure des indices du sel gemme dans le spectre visible.* — Cette mesure a été effectuée, comme il a été dit précédemment, sur un prisme dont l'angle est de 60° 8′ 46″, 25; les indices sont :

Raies.	n.
1	1,54151
2	1,54839
3	1,54875
4	1,55116
5	1,55436
6	1,55596
7	1,55982
8	1,56810

et sont bien représentés par la formule

$$n = 1,52627 + \frac{61,1678}{\lambda^2} + \frac{8215,5}{\lambda^4}.$$

Jusqu'à la raie 7, les erreurs n'atteignent pas deux unités du cinquième ordre décimal; pour la raie 8, elles s'élèvent à sept unités du même ordre.

On peut alors calculer la valeur de γ et de C au moyen de deux expériences. Si l'on détermine ce nombre en partant, par exemple, des mesures faites sur les raies 2 et 7, on trouve

$$\gamma = 26,393,$$
$$C = 16111,$$

la rotation étant exprimée en minutes.

La comparaison avec les autres raies donne :

Raies.	Obs.	Calc.	Diff.
	° ′	° ′	′
1	9,40	9,53	+ 13
2	13,49	13,49	0
4	15,26	15,28	+ 2
5	17,35	17,27	— 8
6	18,30	18,27	— 3
7	21, 3	21, 3	0

5° *Mesure des indices dans l'ultra-violet.* — Le goniomètre de Brunner était construit de façon à pouvoir servir à ces expériences; il avait déjà été employé par M. Mascart [1] dans ses recherches sur le spectre solaire. Les lentilles achromatiques ordinaires y sont remplacées par des lentilles en quartz perpendiculaires à l'axe, non achromatisées. Par suite de la grande variation d'indice des rayons ultra-violets, la mise au point est très différente et nécessite qu'on enfonce beaucoup l'oculaire quand on passe des plus grandes aux plus petites longueurs d'onde. Le tube de la lunette a été scié et un deuxième tube peut y être enfoncé graduellement. En même temps, le collimateur a reçu la même modification, et une crémaillère permet d'enfoncer la fente de façon qu'elle se trouve constamment au foyer de l'objectif pour toutes les radiations. Je n'insiste pas sur la théorie et les précautions à prendre avec cet instrument; on les trouvera exposées complètement dans les mémoires déjà souvent cités de M. Mascart et de M. Cornu.

Enfin, l'oculaire de la lunette est remplacé par l'oculaire photographique qu'on place dans sa douille de façon que la plaque sensible se trouve juste derrière le réticule, sans toutefois le toucher. Derrière la fente du collimateur se trouve le porte-étincelles à pointes de cadmium, alimenté par la bobine de Ruhmkorff.

Pour faire une détermination, on commence par mettre le prisme de sel gemme au minimum de déviation pour la raie 8, par exemple, et l'on amène le réticule sur cette raie; on lit aussi exactement que possible la division du cercle gradué qui donne les 5″. On enlève l'oculaire ordinaire pour le remplacer par l'oculaire photographique dans lequel on a fixé une petite plaque au gélatinobromure;

---

[1] MASCART, *Annales de l'École Normale, loc. cit.*

on fait éclater l'étincelle pendant un temps suffisant (deux ou trois secondes pour cette région), et on retire la plaque pour la porter dans un bain de sulfate de fer. On développe l'image et on la fixe à l'hyposulfite de soude. Au bout de très peu de temps, on arrive à avoir une image bien nette de la région. Cela fait, on tourne un peu la lunette vers la région plus réfrangible, de 30′, par exemple.

Pour mettre le prisme au minimum de déviation, il suffit de le faire tourner de 15′ dans le même sens, et pour cela faire tourner de 30′ l'image de la fente réfléchie sur la face antérieure du prisme; cela s'effectue rapidement, et le centre du champ dans la lunette se trouve au minimum de déviation. On opère ainsi jusqu'à l'extrémité du spectre, en ayant soin d'enfoncer chaque fois la lunette ou le collimateur.

Pour en déduire les indices, il est nécessaire d'étudier ces clichés, au nombre de trente environ, micrométriquement. On les place, à cet effet, sur un chariot se déplaçant par une vis micrométrique le long d'une règle en laiton divisée par Gambey, donnant le $\frac{1}{40}$ de millimètre. Sur cette règle est collé un microscope à réticule servant à observer le cliché. Chacun d'eux ayant au moins une raie commune avec celui qui le précède et celui qui le suit, on peut repérer toutes les raies l'une par rapport à l'autre, puis par rapport à la raie 8 initiale, dont la déviation a été mesurée directement.

Pour transformer ces distances linéaires en distances angulaires, il suffit de connaître la valeur angulaire du champ. On y arrive en produisant sur une même plaque deux photographies successives de deux régions différant de 30′. La distance des images d'une même raie sur le même cliché représente ces 30′ d'angle. En répétant la même opération d'une extrémité à l'autre du spectre, on constate que le champ n'est pas constant; la valeur de 1^{mm}

en angle varie de 5″,63 par 30′. La valeur totale moyenne du champ est 1° 30′.

On peut alors calculer les déviations des différentes raies, et ensuite les indices qui sont transcrits dans le Tableau suivant en face des longueurs d'onde correspondantes :

Raies.	λ.	n.
1..........	64,370	1,54151
2..........	53,771	1,54839
3..........	53,363	1,54875
4..........	50,844	1,55116
5..........	47,986	1,55436
6..........	46,765	1,55596
7..........	44,145	1,55982
8..........	36,090	1,56810
9..........	36,090	1,57877
10..........	34,655	1,58391
11..........	34,015	1,58641
12..........	32,470	1,59330
13..........	»	1,59954
14..........	»	1,61226
15..........	»	1,61465
16..........	»	1,61683
17..........	27,467	1,62790
18..........	25,713	1,64870
22..........	»	1,68680
23..........	23,125	1,68855
24..........	22,645	1,69900
25..........	21,935	»
26..........	21,431	»

On peut construire une courbe représentant les indices en fonction de la longueur d'onde. La courbe suivante (*fig.* 5) a été ainsi obtenue. On voit avec quelle rapidité ils croissent pour les plus faibles longueurs d'onde.

Mais il est surtout important de représenter les indices par une formule qui permette de calculer la quantité $\frac{dn}{d\lambda}$.

La formule trouvée pour le spectre visible donne des écarts

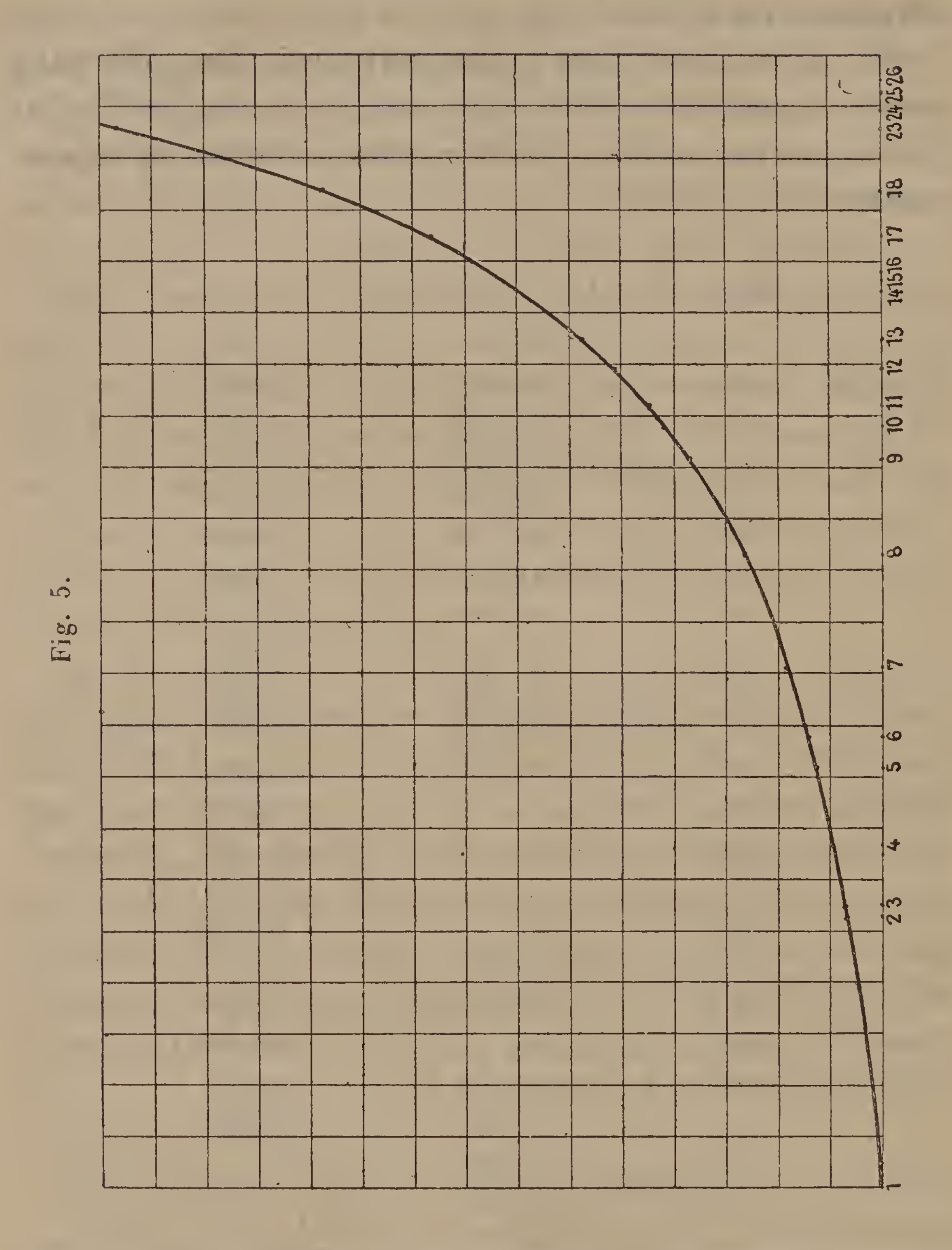


Fig. 5.

qui deviennent tout de suite considérables. Ainsi, la différence est :

Pour la raie	8....	7	unités du	cinquième ordre
»	9....	7	»	quatrième »
»	10....	1	»	troisième »
»	18....	1	»	deuxième »
»	24....	2	»	deuxième »

Il en est de même d'une formule semblable à quatre termes; elle ne convient que jusqu'à la raie 15 à peu près. J'ai reculé devant la détermination d'une formule à cinq termes.

J'ai alors essayé d'appliquer la formule donnée récemment par M. Wüllner ([1])

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + \frac{Q\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

P, Q et λ_m^2 étant trois constantes à déterminer; les valeurs de P et Q sont très voisines et même ont été faites égales par M. Lommel; dans ce cas, on obtient la formule

$$n^2 - 1 = Q\frac{\lambda_m^2}{\lambda - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2};$$

mais l'approximation n'est pas suffisante avec cette dernière quand on opère sur l'ultra-violet. J'ai donc étudié uniquement la première. Si l'on se contente de l'appliquer seulement jusqu'à la limite ultra-violette du spectre solaire, ce qui correspond à la raie 13 du cadmium ($\lambda = 30,0$ environ), limite à laquelle s'est borné M. Wüllner ([2]) pour le quartz, cette formule représente bien les observations. On trouve, en effet, en déterminant les trois constantes au moyen des raies 1, 7 et 12 :

$\lambda_m^2 = 147,195$; $\log P = \bar{3},953540$;

$\log \lambda_m^2 = 2,167894$. $\log Q = \bar{3},953595$.

Raies.	λ.	n observé.	n calculé.	Diff. O — C.
1....	64,370	1,54151	1,54151	0
2....	53,771	1,54839	1,54822	+ 1,7

([1]) WULLNER, *Ann. de Wiedemann*, t. XVII, p. 580; 1882.
([2]) WULLNER, *Ann. de Wiedemann*, t. XXIII, p. 306; 1884.

$\lambda_m^2 = 147,195$; $\log S = \bar{3},953540$;
$\log \lambda_m^2 = 2,167894$. $\log Q = \bar{3}953595$.

Raies.	λ.	n observé.	n calculé.	Diff. O — C.
3....	53,363	1,54875	1,54855	+ 2,0
4....	50,844	1,55116	1,55100	+ 1,6
5....	47,986	1,55436	1,55425	+ 1,1
6....	46,765	1,55596	1,55599	— 0,3
7....	44,145	1,55982	1,55982	0
8....	39,856	1,56810	1,56834	— 2,4
9....	36,090	1,57877	1,57883	— 0,6
10....	34,655	1,58391	1,58398	— 0,7
11....	34,015	1,58641	1,58647	— 0,6
12....	32,470	1,59330	1,59330	0
17....	27,467	1,62790	1,62613	+ 17,7
18....	25,713	1,64870	1,64390	+ 48,0
24....	22,645	1,69900	1,69000	+ 90,0

On voit que la concordance est parfaite jusqu'à $\lambda = 30$ environ; au delà les écarts atteignent des valeurs assez considérables.

On peut aussi déterminer les constantes de la formule, au moyen d'une observation plus éloignée que la raie 12. Ainsi, en prenant comme repères les raies 1, 9 et 18, on obtient

$$\lambda_m{}^2 = 157,123, \qquad \log P = \bar{3},920113,$$
$$\log \lambda_m{}^2 = 2,196240, \qquad \log Q = \bar{3},920324,$$

ce qui fournit le Tableau suivant :

Raies.	λ.	n observé.	n calculé.	Différence O — C.
1...	64,370	1,54151	1,54151	0
2...	53,771	1,54839	1,54151	+ 8,8
3...	53,363	1,54875	1,54780	+ 9,5
4...	50,844	1,55116	1,55016	+ 10,0
5...	47,986	1,55436	1,55339	+ 9,7

Raies.	λ.	n observé.	n calculé.	Différence O — C.
6...	46,765	1,55596	1,55499	+ 9,7
7...	44,145	1,55982	1,55897	+ 8,5
8...	38,856	1,56810	1,56777	+ 3,3
9...	36,090	1,57877	1,57877	0
10...	34,655	1,58391	1,58416	— 2,5
11...	34,015	1,58641	1,58683	— 4,2
12...	34,470	1,59330	1,59411	— 8,1
17...	27,467	1,62790	1,62940	— 15,0
18...	25,713	1,64870	1,64870	0
23...	23,125	1,68855	1,68943	— 8,8
24...	22,645	1,69900	1,69932	— 3,2
26...	21,431	»	1,72910	»

Les résultats expérimentaux sont sensiblement représentés par la formule, mais cependant les écarts sont assez notables, environ une unité du troisième ordre décimal. Ce n'est pas suffisant. Je me suis alors décidé à employer une formule empirique.

Si l'on se contentait d'une faible approximation, quelques unités du troisième ordre décimal par exemple, on pourrait remarquer que la courbe a l'allure générale d'une hyperbole ; elle est, en effet, assez bien représentée dans cet ordre d'approximation par l'équation

$$n = 1,54151 + \frac{0,0005872}{\frac{1}{64,37 - \lambda} - 0,02}.$$

J'ai alors préféré diviser la courbe totale en plusieurs morceaux et représenter chacun d'eux par une hyperbole de la forme précédente. Il faudra seulement avoir soin de ne pas former la quantité $\frac{dn}{d\lambda}$ aux limites de ces tronçons. A part cette réserve, les équations suivantes représentent

fidèlement les observations, à quelques unités du cinquième ordre décimal près :

De 1 à 8........ $n = 1,54151 + \dfrac{0,0004949\text{1}}{\dfrac{1}{64,37-\lambda} - 0,022414}$;

De 8 à 12....... $n = 1,54151 + \dfrac{0,0005167}{\dfrac{1}{64,37-\lambda} - 0,021361}$;

De 12 à 17....... $n = 1,54151 + \dfrac{0,00054795}{\dfrac{1}{63,37-\lambda} - 0,020758}$;

De 17 à 24...... $n = 1,54151 + \dfrac{0,0006242}{\dfrac{1}{64,37-\lambda} - 0,0200}$.

La quantité $\dfrac{dn}{d\lambda}$ est très facile à calculer avec cette forme d'équations

$$n = n_0 + \frac{a}{\dfrac{1}{\lambda_0 - \lambda} - b};$$

elle est simplement égale à

$$\frac{1}{a}\left(\frac{n - n_0}{\lambda_0 - \lambda}\right)^2.$$

6° *Comparaison des rotations magnétiques.* — La comparaison peut maintenant être poussée aussi loin qu'on le voudra. A cet effet, l'appareil étant disposé comme il a été dit plus haut, le canon de sel gemme est placé dans le champ magnétique, et à sa suite une lame de quartz de $2^{mm},035$ destinée à resserrer la bande. La rotation propre est calculée au moyen des nombres de MM. Soret et Sarrazin. La lunette est d'abord tournée de façon qu'une raie connue vienne se former au milieu du champ, le prisme étant au minimum de déviation. Une étude préli-

minaire de la dispersion du spath rend cette détermination facile. On introduit alors l'oculaire photographique muni d'une plaque de verre ou de papier au gélatinobromure, et l'on détermine la position présumée du polariseur qui doit éteindre la raie, par le calcul suivant.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de la raie 18.

Zéro de l'analyseur..................	192°
Rotation du quartz (Soret)..........	291,30
Rotation calculée du sel gemme.....	104,30
Total	588,00
On retranche.......	360,00
Reste	228,00

La position du polariseur doit être 228°, le courant étant constant et égal à 20^{amp} environ. Une première expérience donne 227°, une autre 226°,30′; une troisième 228°. La moyenne définitive est 227°, correspondant à

$$\rho_{18} = 103°, 30'.$$

La même vérification a été faite pour d'autres raies; non pas pour toutes, ce sont des expériences trop fastidieuses, et il est évident, d'ailleurs, que si les résultats coïncident pour un certain nombre de raies également espacées dans le spectre, ils coïncideront encore dans l'intervalle. Une courbe donnera la rotation de toutes les radiations. Voici celles sur lesquelles a porté la vérification :

Raies.	Calculé.	Observé.	Différence.
	° ′	° ′	° ′
9.....	36	36	0
14.....	71	71,30	+0,30
18.....	104,30	103,30	—1
β.....	171	173	+2
24.....	182	187	+5

La raie β est une raie intermédiaire aux raies 23 et 24 et qui m'avait servi de repère dans la mesure des indices.

Quant à la précision de la mesure, elle est variable avec la région où l'on observe. Elle passe par un maximum vers la raie 18. Pour celle-ci, une rotation de 1°, de part et d'autre de la position d'extinction, fait réapparaître l'image sur le cliché; l'erreur relative est donc à peu près de $\frac{1}{100}$. Pour la raie 9, il faut une rotation du polariseur de 30′ pour rétablir la lumière, ce qui fait à peu près $\frac{1}{80}$. Enfin, à l'extrémité du spectre, vers la raie 24, on peut tourner le polariseur de 3° sans effet apparent : erreur relative $\frac{1}{40}$ ou $\frac{1}{50}$. C'est, je crois, tout ce que l'on peut demander à la méthode.

Si l'on construit une courbe en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les rotations (*fig.* 6), on voit que cette courbe, presque droite au commencement, monte très brusquement à partir de la raie 12; elle monte beaucoup plus vite que celle qui représente le pouvoir rotatoire du quartz.

Je terminerai en comparant les résultats que l'on obtiendrait au moyen des différentes formules de M. Lommel, de M. Voigt et de M. Van Schaik, qui sont respectivement

$$\text{(I)} \qquad \rho = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4},$$

$$\text{(II)} \qquad \rho = n^3\left(\frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4}\right),$$

$$\text{(III)} \qquad \rho = n^2\left(n - \lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)\left(\frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4}\right).$$

On détermine les constantes a et b au moyen des observations faites sur les raies 1 et 7, ce qui donne

$$(\text{I}) \qquad \begin{cases} \log a = 4,577009, \\ \log b = 6,803506; \end{cases}$$

$$(\text{II}) \qquad \begin{cases} \log a = 4,028164, \\ \log b = 5,432662; \end{cases}$$

$$(\text{III}) \qquad \begin{cases} \log a = 4,029047, \\ \log b = 5,841022 = \log(-b). \end{cases}$$

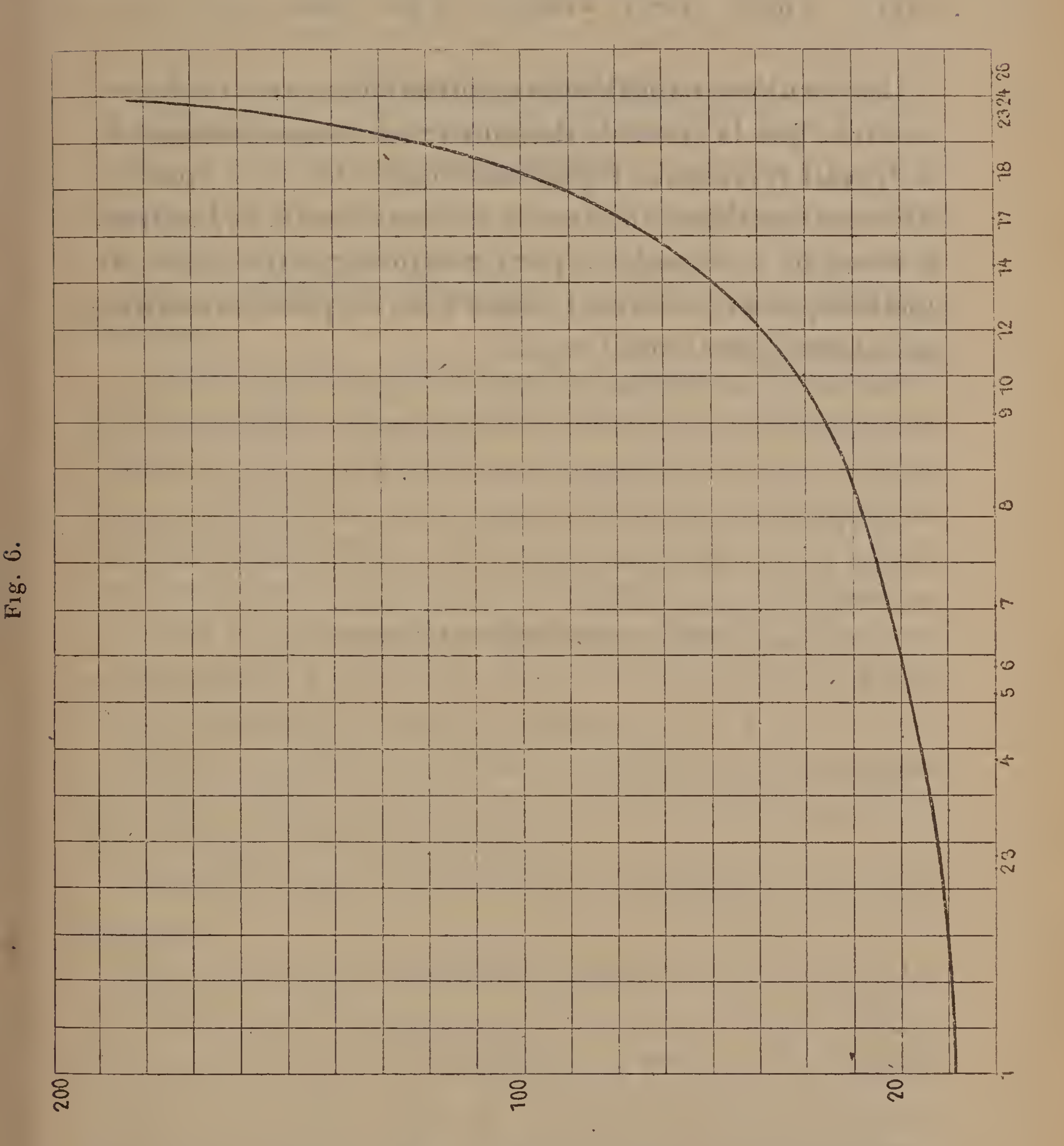


Fig. 6.

En faisant le calcul pour les trois raies 9, 18 et 24, on trouve le Tableau suivant :

		Calculé			Différence O — C.			
Raies.	Observé.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	Erreur relative.
	o	o	o	o	o	o	o	
9...	36	32,7	32,8	33,05	+ 3	+ 8	+ 3	$\frac{1}{12}$ environ
18...	103,30	71,7	75,1	77, 9	+32	+28	+25	$\frac{1}{4}$ id.
24...	187	97,8	107,1	116, 4	+90	+80	+70	$\frac{1}{2}$ id.

Ces dernières expériences prouvent donc avec évidence, je crois, que la formule démontrée au commencement de ce travail représente rigoureusement la loi de la rotation électromagnétique du plan de polarisation de la lumière. Il resterait à chercher, pour compléter cette étude, de quelle façon varient avec la nature des corps les constantes qui entrent dans cette formule.

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE;

PAR M. P. CHAUTARD.

PREMIÈRE PARTIE.

IODALDÉHYDES.

Les iodaldéhydes prennent naissance dans diverses réactions :

1° Dans l'action de l'iode sur les aldéhydes. Avec l'aldéhyde ordinaire, en particulier, la réaction est extrêmement violente, et l'on n'obtient que des résines si l'on n'a pas eu soin de la diluer dans l'eau ou l'alcool. La présence de l'iodaldéhyde ordinaire se reconnaît aisément à son odeur particulière et à son action irritante sur les muqueuses.

2° Par l'oxydation d'une dissolution d'iode dans l'alcool correspondant à l'aldéhyde dont on veut préparer le dérivé iodé, ou dans cette aldéhyde même.

L'agent oxydant peut être indifféremment l'acide nitrique, l'acide chromique ou un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

3° Par la réaction de l'iode sur les aldéhydates d'ammoniaque.

Dans le cas de l'aldéhyde acétique, si l'on mélange 10^{gr} d'acétylure d'ammonium, 300^{gr} d'eau et 25^{gr} d'iode dans un ballon, on voit se déposer au fond du vase, après vingt-quatre heures environ, une huile lourde, noire, qui est formée, pour la majeure partie, d'iodaldéhyde contenant de l'hydracétamide et des oxaldines.

4° Par l'action de l'iodure de potassium sur les chloraldéhydes correspondantes.

5° Enfin, par la réaction de l'iode et d'un oxydant sur les aldéhydes.

J'ai employé surtout un mélange d'iode avec l'oxyde de mercure ou avec l'acide iodique; dans le premier cas, la réaction peut s'exprimer par la formule

$$2(\mathrm{R\text{-}COH}) + \mathrm{HgO} + 4\mathrm{I} = 2[(\mathrm{R\text{-}H})\,\mathrm{I\text{-}COH}] + \mathrm{HgI^2} + \mathrm{H^2O}.$$

Dans le second cas, elle est donnée par la formule

$$5(\mathrm{R\text{-}COH}) + 4\mathrm{I} + \mathrm{IO^3H} = 5[(\mathrm{R\text{-}H})\,\mathrm{I\text{-}COH}] + 3\mathrm{H^2O}.$$

Cette dernière réaction est la plus avantageuse de beaucoup; c'est la seule dont je préconise l'emploi pour leur préparation.

Les iodaldéhydes sont isomériques avec les iodures de radicaux acides correspondants, mais deux réactions fondamentales permettent de distinguer très nettement ces différentes combinaisons.

C'est d'abord l'action de l'eau.

Alors que les iodaldéhydes sont très stables en présence de l'eau, même à haute température, les iodures d'acides sont remarquables par la facilité avec laquelle ils sont saponifiés par l'eau.

Leur action sur les amines ne les différencie pas moins.

Les iodaldéhydes se combinent aux amines avec élimination d'eau pour former des diamines, tandis que les iodures d'acides se résolvent en acide iodhydrique et en une anilide.

Les équations suivantes rendent compte de cette différence, en ce qui concerne l'iodaldéhyde ordinaire et l'iodure d'acétyle :

$$\underbrace{\mathrm{CH^2I\text{-}COH}}_{\text{Iodaldéhyde.}} + 2\mathrm{C^6H^5AzH^2} = \underbrace{\mathrm{CH^2I\text{-}CH(C^6H^5AzH)^2}}_{\text{Éthylidène diphényldiamine iodée.}} + \mathrm{H^2O},$$

$$\underbrace{\mathrm{CH^3\text{-}COI}}_{\text{Iodure d'acétyle.}} + \mathrm{C^6H^5AzH^2} = \underbrace{\mathrm{C^2H^3O\text{-}C^6H^5AzH}}_{\text{Acétanilide.}} + \mathrm{HI}.$$

CHAPITRE I.

IODALDÉHYDE ACÉTIQUE.

L'iodaldéhyde ordinaire peut s'obtenir par l'une quelconque des méthodes générales indiquées plus haut, mais le procédé suivant donne seul de bons résultats.

Préparation. — On introduit dans un flacon 50^{gr} d'iode, 20^{gr} d'acide iodique cristallisé et 30^{cc} d'aldéhyde pure étendue de deux fois son volume d'eau ; le mélange se fait sans dégagement de chaleur.

Le vase est fermé, puis abandonné à la température ambiante.

On observe bientôt sur les parois et le fond du vase la production de stries huileuses qui augmentent lentement, tandis que l'iode se dissout.

Au bout d'un temps variable, mais qui n'excède généralement pas huit jours en été et quinze jours en hiver, l'iode a complètement disparu et l'opération est terminée. La masse est homogène le plus souvent, parce que l'iodaldéhyde se dissout dans l'eau à la faveur d'un léger excès d'aldéhyde libre.

On y ajoute un demi-litre d'eau environ ; le liquide se divise alors nettement en deux couches inégalement denses que l'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet.

La couche supérieure, aqueuse, qui retient une partie du produit est peu colorée ; la couche inférieure, très foncée, est exclusivement formée par l'iodaldéhyde.

Le rendement est théorique.

Le produit ainsi obtenu est impur ; il est chargé d'un excès d'iode, dont il n'est pas toujours indispensable de le débarrasser, car un certain nombre des réactions dont il sera question plus loin s'effectuent presque aussi bien avec l'iodaldéhyde brute qu'avec un corps très pur.

Enfin, on peut avoir intérêt à obtenir directement une

dissolution d'iodaldéhyde impure dans l'alcool ou l'éther; il suffit, pour cela, de remplacer l'eau par une égale quantité de l'un de ces dissolvants.

Pour priver l'aldéhyde iodée impure de l'iode qu'elle retient, on opère de diverses façons ; on peut agiter sa dissolution éthérée avec du mercure bien pur ou de l'argent réduit ; il se forme un iodure métallique qu'on sépare par filtration et il suffit de chasser l'éther pour avoir un liquide à peu près incolore, qui retient presque toujours une petite quantité d'iodure et qu'on dessèche, en l'abandonnant pendant quelques heures dans le vide, à côté d'acide sulfurique ; c'est de l'iodaldéhyde sensiblement pure.

On peut aussi purifier l'iodaldéhyde impure en additionnant sa dissolution aqueuse ou alcoolique d'un léger excès de soude, de potasse ou d'ammoniaque; dans ce cas, on perd la plus grande partie du produit qui se transforme en iodoforme, tandis qu'une petite quantité d'iodaldéhyde incolore se rassemble au fond du vase.

Par ce dernier procédé, très peu avantageux au point de vue du rendement, j'ai obtenu l'iodaldéhyde la plus pure.

Quoi qu'il en soit, la purification de ce corps est une opération excessivement longue, pénible et difficile, et il faut partir de 500^{gr} au moins d'iodaldéhyde impure pour en obtenir 15^{gr} à 20^{gr} dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

Le corps ainsi purifié a fourni les nombres suivants :

I.	Matière	0,4835
	Acide carbonique	0,2478
	Eau	0,0826
II.	Matière	0,302
	Acide carbonique	0,1485
	Eau	0,072

III. Matière	0,840
Iodure d'argent	1,1675
IV. Matière	0,53
Iodure d'argent	0,745

On en déduit :

	Trouvé				Calculé pour C^2H^3IO.
	I.	II.	III.	IV.	
C	13,97	13,41	»	»	14,12
H	1,89	2,64	»	»	1,76
I	»	»	75,10	75,97	74,71
O	»	»	»	»	9,41
					100,00

Si, au lieu de traiter par le mélange iodique l'aldéhyde étendue, on opère sur de l'aldéhyde pure, il se fait un dégagement de chaleur considérable, et l'on obtient une matière résineuse formée vraisemblablement de produits de condensation et de polymérisation.

Si l'on emploie de l'aldéhyde plus étendue que je ne l'indique, la réaction n'est pas modifiée, mais seulement retardée.

Si l'on chauffe le mélange au bain-marie, la réaction s'effectue en quelques heures.

Enfin, je me suis proposé de remplacer, si cela était possible, l'aldéhyde par la paraldéhyde qu'on peut se procurer plus facilement, mais tous mes essais dans cette voie ont été infructueux.

Propriétés et réactions. — L'iodaldéhyde acétique, aldéhyde mono-iodée ou hydrure d'iodacétyle, CH^2I-COH, isomérique avec l'iodure d'acétyle, est un liquide limpide, de consistance huileuse, volatil, non inflammable, incolore, mais noircissant rapidement à la lumière.

Sa densité est 2,14 à 20°.

C'est un caustique énergique ; ses vapeurs attaquent à tel point les organes respiratoires et surtout les yeux,

qu'il est impossible de rester dans un laboratoire où l'on en a renversé une petite quantité. On ne doit manipuler ce corps qu'en plein air et avec beaucoup de précautions.

Une température de 80° suffit pour la décomposer; elle n'a pu être distillée sans altération, même sous une pression de 20^{mm}.

Cependant, on peut chauffer impunément ses dissolutions à une température élevée.

Un froid de 20° ne la solidifie pas.

L'iodaldéhyde est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. L'eau en dissout une certaine quantité à froid et ne la décompose pas, même à la longue.

Je n'ai pas réussi à établir les conditions de la formation d'un hydrate, et cependant il m'est arrivé d'obtenir accidentellement de grands cristaux de plusieurs centimètres, qui prenaient naissance au sein de dissolutions aqueuses saturées d'iodaldéhyde, et qui constituaient certainement un hydrate de ce corps, car ils se résolvaient à la température ordinaire en eau et aldéhyde iodée.

Le bisulfite de soude et l'aldéhyde mono-iodée se combinent avec dégagement de chaleur et donnent naissance à une combinaison cristallisée.

Action des bases. — La potasse et la soude, à quelque dilution qu'on les emploie, transforment rapidement l'iodaldéhyde en iodoforme, et, lorsque ces bases sont en dissolutions très concentrées, il y a en même temps formation de résines.

Si l'on analyse qualitativement le contenu brut d'un flacon où l'on a préparé de l'iodaldéhyde et qu'on a ensuite traité par la potasse, on constate que les produits de la réaction consistent principalement en acétate et en formiate de potasse, en iodoforme et en une petite quantité de matières résineuses.

D'après ces données, on peut exprimer par l'équation

suivante la transformation de l'iodaldéhyde en iodoforme

$$3(CH^2I\text{-}COH) + KOH = CHKO^2 + CHI^3 + 2C^2H^4O.$$

L'iodaldéhyde se transformerait d'abord en formiate de potasse, en iodoforme et en aldéhyde libre, et cette dernière, en réagissant sur une nouvelle quantité de potasse, donnerait du formiate et de l'acétate de potasse comme cela a été anciennement observé. (Dumas et Stas.)

L'action de l'ammoniaque est tout autre.

Que l'on opère en dissolution aqueuse, éthérée ou alcoolique, les résultats sont à peu près les mêmes : il se forme de l'iodure d'ammonium et différentes bases ; ce sont l'hydracétamide et divers termes de la série des oxaldines.

Cela prouve qu'il y a eu d'abord formation d'aldéhydate d'ammoniaque qui s'est décomposé en hydracétamide, eau et ammoniaque, comme l'indique la formule

$$3(CH^2AzH^4\text{-}CHO) = C^6H^{12}Az^2 + 3H^2O + AzH^3;$$

l'hydracétamide s'est convertie en oxytrialdine

$$C^2H^4\begin{cases}Az = C^2H^4\\ Az = C^2H^4\end{cases} + H^2O = C^2H^4\begin{cases}Az = (C^2H^3)^2\\ OH\end{cases} + AzH^3,$$

et ainsi de suite.

Les bases qui se forment en plus grande quantité sont l'oxytétraldine et l'oxypentaldine.

Halogènes. — Le chlore et le brome réagissent sur l'iodaldéhyde à la température ordinaire ; ils mettent l'iode en liberté en donnant naissance d'abord aux produits chlorés et bromés de l'aldéhyde, puis à des matières résineuses.

Acides. — Tous les acides minéraux décomposent l'iodaldéhyde.

Réducteurs. — L'hydrogène naissant régénère l'aldéhyde en formant de l'acide iodhydrique. J'ai employé

de préférence le zinc et l'acide chlorhydrique ou l'amalgame de sodium.

Oxydation. — L'acide nitrique étendu transforme l'aldéhyde mono-iodée en acide mono-iodacétique fusible à 82°.

La réaction s'accomplit en deux ou trois heures, à 100° et en vase clos.

Alcoolates. — J'ai essayé, sans succès, de faire réagir l'iodaldéhyde et l'éthylate de sodium ou de potassium pour produire des aldéhydes-alcools : je n'ai jamais obtenu que des résines.

Essais de synthèse de l'oxaldéhyde et de l'aldéhyde succinique. — L'aldéhyde succinique pourrait se former par l'action du sodium sur l'iodaldéhyde dans le sens de l'équation

$$2(CH^2I\text{-}COH) + 2Na = 2NaI + \begin{matrix} CH^2\text{-}COH \\ | \\ CH^2\text{-}COH \end{matrix}.$$

J'ai essayé, pour réaliser cette synthèse, de chauffer à 100°, en matras scellé, une dissolution d'aldéhyde iodée dans l'éther absolu, en présence du sodium ; il ne s'est formé que des produits résineux. Je n'ai pas été plus heureux en chauffant, dans des conditions analogues, de l'iodaldéhyde pure en présence d'argent réduit ; ni en traitant l'iodaldéhyde par l'aldéhydate d'ammoniaque

$$CH^2I - COH + CH^2AzH^4COH = AzH^4I + \begin{matrix} CH^2\text{-}COH \\ | \\ CH^2\text{-}COH \end{matrix};$$

on n'obtient que des oxaldines.

J'ai cherché vainement aussi à préparer l'oxaldéhyde, soit par l'emploi de l'oxyde d'argent humide

$$CH^2I - COH + AgOH = AgI + CH^2OH - COH,$$

soit par tout autre procédé.

Acétate d'argent. — L'acétate d'argent réagit lentement sur l'iodaldéhyde à la température ordinaire ; mais, si l'on

chauffe au bain-marie et dans un appareil à reflux le mélange des deux corps, la réaction est terminée en quelques heures.

J'ai fait cette opération dans l'espoir d'obtenir l'aldéhyde acétoglycolique

$$CH^2\text{-}C^2H^3O^2\text{-}COH,$$

d'après l'équation

$$CH^2I - COH + C^2H^3O^2Ag = AgI + CH^2 - C^2H^3O^2 - COH;$$

mais, à ma grande surprise, je n'ai obtenu que de l'éther acétique bouillant à 74°.

Comme la production de ce corps, que je ne puis expliquer, était tout à fait inattendue, j'en ai fait plusieurs analyses, et j'en ai pris la densité de vapeur par la méthode de Dumas.

J'ai obtenu les résultats suivants :

I.	Matière	0,412
	Acide carbonique	0,822
	Eau	0,344
II.	Matière	0,4685
	Acide carbonique	0,933
	Eau	0,400
III.	Matière	0,353
	Acide carbonique	0,704
	Eau	0,3025

d'où l'on déduit :

	Trouvé.			Calculé pour $C^4H^8O^2$.
	I.	II.	III.	
C	54,41	54,30	54,39	54,54
H	9,27	9,47	9,53	9,10
O	»	»	»	36,36
				100,00

La densité de vapeur a été trouvée de 3,00 ; la théorie demande 3,04.

L'acétate d'éthyle se forme en grande quantité et paraît être le seul produit de la réaction ; au reste, j'ai obtenu des résultats analogues, en faisant agir l'acétate d'argent sur les iodaldéhydes homologues supérieures, ainsi qu'on le verra par la suite.

Cyanure d'argent. — Le cyanure d'argent réagit sur l'aldéhyde iodée pour former l'aldéhyde cyanée par double décomposition

$$CH^2I - COH + AgCAz = AgI + CH^2 - CAz - COH.$$

Ce corps sera étudié plus loin.

Le sulfocyanure d'argent donne naissance par un procédé semblable à la sulfocyanaldéhyde.

Action des ammoniaques composées. — Les ammoniaques composées se combinent avec l'iodaldéhyde et forment, avec élimination d'eau, des bases cristallisées. J'ai étudié surtout l'action de l'aniline et de la toluidine.

Éthylidène-diphényldiamine iodée.

Elle se produit dans l'action de l'iodaldéhyde sur l'aniline. Voici comment il convient d'opérer :

On introduit dans un petit ballon quelques centimètres cubes d'aldéhyde iodée pure et un excès d'aniline, puis on chauffe légèrement ce mélange pendant quelques minutes sur une lampe de Bunsen ; la réaction se déclare bientôt et continue d'elle-même, elle est très vive. Il convient cependant de chauffer quelque peu encore lorsqu'elle paraît se ralentir. Le liquide, très foncé en couleur, se prend en masse par le refroidissement ; on comprime les cristaux à plusieurs reprises et on les purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. On a enfin des aiguilles jaunes prismatiques, très bien formées, qui donnent à l'analyse les chiffres suivants :

I.	Matière	0,363
	Acide carbonique	0,6495
	Eau	0,151
II.	Matière	0,409
	Acide carbonique	0,7335
	Eau	0,143
III.	Matière	0,298
	Iodure d'argent	0,214
IV.	Matière	0,443
	Acide carbonique	0,797
	Eau	0,189
V.	Matière	0,51
	Iodure d'argent	0,360
VI.	Matière	0,333
	Azote	29cc,5
	Température	13°
	Hauteur	758
VII.	Matière	0,412
	Azote	47cc,8
	Température	18°
	Hauteur	756

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.							Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	$C^{14}H^{15}Az^2I$.
C...	48,80	48,91	»	48,87	»	»	»	49,70
H...	4,62	3,88	»	4,74	»	»	»	4,44
I....	»	»	38,87	»	38,14	»	»	37,57
Az..	»	»	»	»	»	8,28	9,06	8,28
								99,99

L'éthylidène-diphényldiamine iodée

$$CH^2I\text{-}CH(C^6H^5AzH)^2$$

est en aiguilles ou en tables, de couleur jaune d'ambre ; ce corps ne fond pas sans décomposition : il est impossible de le sublimer.

Il est très soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

L'éthylidène-diphényldiamine iodée se combine avec les acides forts pour former des sels très solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais non cristallisables.

La paratoluidine réagit dans des conditions analogues sur l'aldéhyde iodée pour donner l'iodéthylidène-diparacrésyldiamine

$$CH^2I-CH(CH^3-C^6H^4, AzH)^2;$$

ce corps est en prismes ou en tables jaune orangé; il est décomposé par la chaleur et ne fournit pas de sels cristallisés.

En terminant cet exposé de mes recherches sur l'iodaldéhyde acétique, je crois devoir insister à nouveau sur la nécessité absolue d'employer de grandes quantités de matière; car, dans toutes ces réactions, prennent naissance des corps goudronneux desquels il est très difficile de se débarrasser, et qui réduisent beaucoup les rendements.

CHAPITRE II.

IODALDÉHYDE PROPIONIQUE.

Préparation. — Le procédé de préparation est tout à fait analogue à celui de l'iodaldéhyde acétique.

On verse dans un flacon 18^{cc} d'aldéhyde propionique pure et 50^{cc} d'alcool à $90°$, auxquels on ajoute 25^{gr} d'iode et 10^{gr} d'acide iodique; puis on ferme le vase avec un bon bouchon de liège.

Ces quantités sont déduites de la formule

$$5(C^3H^6O) + 4I + IO^3H = 5(C^3H^5IO) + 3H^2O.$$

Le mélange s'échauffe un peu et fonce beaucoup en couleur; on l'abandonne à la température ambiante.

Quand la température moyenne est de $15°$-$20°$ environ,

l'iode a complètement disparu au bout de huit jours au plus, et la préparation est terminée.

Le liquide que l'on obtient ainsi, et qui contient l'iodaldéhyde propylique, est d'un brun rouge très foncé, car il retient toujours en dissolution une certaine quantité d'iode qui n'a pas réagi.

Pour obtenir l'aldéhyde propylique iodée pure, on verse dans un des flacons de préparation un excès d'une lessive de potasse de concentration moyenne; on bouche et l'on agite vivement. Aussitôt que le liquide est décoloré, on le verse dans son volume d'eau; peu d'instants après, l'aldéhyde iodée, incolore ou légèrement ambrée, se précipite au fond du vase où l'on opère et il n'y a plus qu'à la séparer du liquide alcalin qui surnage, au moyen d'un entonnoir à robinet.

Le produit ainsi préparé contient une certaine quantité d'aldéhyde propylique; il se colore bien rapidement à l'air, à moins qu'on n'ait la précaution de le conserver dans un flacon bouché, sous une couche du liquide alcalin qui a servi à la décoloration; dans ces conditions, il m'a été possible de conserver pendant plus d'un mois de l'iodopropylaldéhyde, sans que sa couleur soit devenue très foncée.

De tous les dérivés iodés des aldéhydes que j'ai eus entre les mains, celui de l'aldéhyde propylique est de beaucoup le plus facile à purifier et le rendement en produit pur est certainement le plus avantageux, encore qu'il ne soit pas considérable.

L'aldéhyde propylique iodée, décolorée par le procédé que je viens d'indiquer, retient une petite quantité d'eau. Pour l'en priver, on la dissout dans l'éther anhydre; on chasse l'éther et l'on recommence deux ou trois fois. Il suffit alors de l'abandonner dans le vide pendant quelques heures pour l'avoir absolument sèche et propre à l'analyse.

Ce corps m'a fourni les nombres suivants :

I.	Matière	0,3185
	Acide carbonique	0,213
	Eau	0,058
II.	Matière	0,629
	Acide carbonique	0,4185
	Eau	0,120
III.	Matière	0,431
	Iodure d'argent	0,560
IV.	Matière	0,388
	Iodure d'argent	0,4985

soit en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	C^3H^5IO.
C	18,8	18,15	»	»	19,56
H	2,02	2,12	»	»	2,71
I	»	»	70,27	69,44	69,02
O	»	»	»	»	8,71
					100,00

Propriétés et réactions. — L'iodaldéhyde propionique ou aldéhyde propionique mono-iodée $CH^2I\text{-}CH^2\text{-}COH$ est un liquide lourd, incolore, mais se colorant sous l'influence de la lumière, non inflammable, dont l'odeur est suffocante et irritante comme celle de l'iodaldéhyde acétique.

Sa densité est 2,21 à 15°.

L'iodaldéhyde propionique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'acétone, peu soluble dans l'eau qui ne l'altère pas et avec laquelle elle ne forme pas d'hydrate, au moins dans les circonstances où j'ai pu l'observer.

Une température de 100° suffit pour la décomposer totalement.

La potasse, la soude et l'ammoniaque aqueuse l'altèrent lentement à froid, lorsque ces bases sont très diluées; mais en solutions concentrées et à chaud elles la résinifient promptement.

Les acides minéraux se comportent de même. L'acide nitrique la transforme à chaud en acide β-iodopropionique CH^2I-CH^2-COOH, fusible à 82°.

Cette transformation établit très sûrement la constitution de l'iodopropylaldéhyde.

L'acétate d'argent réagit sur l'iodaldéhyde propylique pour former l'acétate de propyle bouillant à 90°.

Le cyanure d'argent donne par double décomposition le dérivé cyané correspondant $CH^2CAz-CH^2-COH$, et le sulfocyanure d'argent donne la sulfocyanaldéhyde propylique $CH^2-CAzS-CH^2-COH$.

Enfin, l'iodaldéhyde propylique se combine avec l'aniline pour donner la

Propylidène-diphényldiamine iodée.

La préparation de cette base est très simple; il suffit de chauffer dans un tube à essais un mélange d'aldéhyde propionique iodée avec un excès d'aniline, et de purifier par des cristallisations et des compressions répétées la masse cristalline qu'on obtient par refroidissement.

Le corps produit dans ces circonstances a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0,676
	Acide carbonique	1,283
	Eau	0,313
II.	Matière	0,299
	Acide carbonique	0,569
	Eau	0,1265
III.	Matière	0,465
	Iodure d'argent	0,316

IV. Matière........................ 0,462
Azote........................ $39^{cc},5$
Température.................... 14°
Hauteur........................ 762

On en déduit :

	Trouvé.				Calculé pour C^3H^5IO.
	I.	II.	III.	IV.	
C.......	51,76	51,91	»	»	51,13
H.......	5,16	4,71	»	»	4,82
I........	»	»	36,79	»	36,07
Az......	»	»	»	8,03	7,98

L'iodopropylidène diphényldiamine

$$CH^2I\text{-}CH^2\text{-}CH(C^6H^5AzH)^2$$

est en aiguilles ou en tables jaune roux, très solubles dans les solvants ordinaires; ce corps n'est pas volatil ni fusible sans décomposition. Il ne donne pas de sels cristallisables.

CHAPITRE III.

IODALDÉHYDE ISOBUTYRIQUE.

Préparation. — On introduit dans un flacon un mélange de $22^{cc},5$ d'aldéhyde isobutyrique et 40^{cc} d'alcool, auquel on ajoute 25^{gr} d'iode et 10^{gr} d'acide iodique cristallisé, broyés ensemble, puis le flacon bouché est laissé à la température de la chambre.

L'iode disparaît assez rapidement, et la réaction est terminée en une huitaine de jours. On peut en accélérer la marche en diminuant la quantité d'alcool; c'est ainsi qu'en présence de 25^{gr} d'alcool seulement elle ne dure que trois jours.

Les proportions ont été calculées d'après la formule

$$5[(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}COH] + 4I + IO^3H$$
$$= 5(CH^2I\text{-}CH^3\text{-}CH\text{-}COH) + 3H^2O.$$

La purification de l'iodaldéhyde isobutyrique est une opération très difficile; il faut, pour la débarrasser de l'iode qu'elle contient et qui la colore en brun presque noir, employer les moyens que j'ai indiqués au sujet des iodaldéhydes acétique et propionique : agitation avec du mercure ou de l'argent divisé, addition d'une lessive de soude ou de potasse. Mais ces divers traitements réussissent très mal ici; les trois quarts au moins de l'iodaldéhyde brute sont décomposés, et l'on peut dire que 100gr de ce corps n'en fournissent pas plus de 1gr à un état de pureté suffisant pour l'analyse. Je dois recommander cependant l'emploi de l'argent réduit, qui m'a donné les meilleurs résultats.

J'ai analysé ce composé qui m'a donné les nombres suivants :

I.	Matière	0,557
	Acide carbonique	0,483
	Eau	0,153
II.	Matière	0,382
	Acide carbonique	0,324
	Eau	0,109
III.	Matière	0,626
	Iodure d'argent	0,763
IV.	Matière	0,441
	Iodure d'argent	0,536
V.	Matière	0,497
	Iodure d'argent	0,601

soit, en centièmes,

	Trouvé.					Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	C^4H^7IO.
C	23,66	23,14	»	»	»	24,24
H	3,07	3,17	»	»	»	3,54
I	»	»	65,91	65,66	65,39	64,14
O	»	»	»	»	»	8,08
						100,00

Propriétés et réactions. — L'aldéhyde isobutyrique mono-iodée $CH^2I-CH^3-CH-COH$ est, comme ses homologues déjà décrits, un liquide lourd, incolore quand il est pur, mais se colorant à la lumière. Sa densité à 10° est 2,29.

L'iodaldéhyde isobutyrique répand des vapeurs très irritantes comme l'iodaldéhyde ordinaire ; une température de 100° suffit à la décomposer complètement et l'on ne peut pas la distiller même sous pression réduite.

Elle se combine au bisulfite de sodium avec dégagement de chaleur et formation d'un composé cristallisé.

Elle est plus altérable que l'iodaldéhyde acétique par les bases et les acides minéraux, qui la transforment en résines.

Elle se combine avec l'aniline et donne, par élimination d'une molécule d'eau, un composé qui doit être l'*isobutylidène-diphényldiamine iodée ;* mais ce corps est incristallisable et je n'ai pu l'obtenir assez pur pour établir sa composition.

L'iodaldéhyde isobutyrique, traitée à 100° en tubes scellés par l'acétate d'argent, a fourni l'acétate d'isobutyle bouillant à 114°.

Le cyanure d'argent la transforme en hydrure de cyanisobutyrile $CH^2CAz-CH^3-CH-COH$ et le sulfocyanure d'argent, en hydrure de sulfocyanisobutyrile

$$CH^2-CAzS-CH^3-CH-COH.$$

Constitution de l'iodaldéhyde isobutyrique. — Pour élucider la constitution de ce corps, je l'ai oxydé au moyen de l'acide nitrique, comptant obtenir un acide iodobutyrique, dont la transformation en un des acides oxyisobutyriques connus m'aurait éclairé sur ce point. Mais l'instabilité de l'iodaldéhyde isobutyrique est telle que l'oxydation, même lente et ménagée, ne m'a jamais fourni

que l'acide isobutyrique $(CH^3)^2-CH-COH$, l'iode étant mis en liberté.

Je n'ai donc pas de données certaines sur la constitution de ce corps, qui peut être

$$CH^2I-CH^3-CH-COH$$

ou

$$CH^3-CH^3-CI-COH.$$

La première de ces formules développées me paraît la plus probable.

CHAPITRE IV.

IODALDÉHYDE ISOVALÉRIQUE.

L'iodaldéhyde isovalérique se prépare d'une manière tout à fait analogue à celle que j'ai employée pour les iodaldéhydes déjà décrites.

Les proportions d'aldéhyde et de mélange iodique à employer sont données par la formule

$$5(C^5H^{10}O)+4I+IO^3H=5(C^5H^9IO)+3H^2O.$$

Il est commode d'opérer comme il suit.

On dissout 24^{cc} d'aldéhyde isovalérique dans 50^{cc} d'alcool à 90° et l'on introduit le liquide ainsi obtenu dans un flacon de 250^{cc} environ; on y ajoute un mélange de 20^{gr} d'iode et 8^{gr} d'acide iodique cristallisé, broyés ensemble, et l'on abandonne le tout à la température du laboratoire, après avoir bouché le flacon avec un bon bouchon de liège.

La masse s'échauffe sensiblement et une petite quantité d'iode se dissout aussitôt et sature le liquide alcoolique.

La quantité d'iode non dissous diminue tous les jours et, après un laps de temps variable avec la température, généralement quinze jours, l'iode et l'acide iodique ont complètement disparu et la réaction est terminée.

On peut employer le produit brut de cette opération pour faire un certain nombre de réactions ; mais on a besoin, pour d'autres, d'employer de l'iodaldéhyde pure. Voici ce qu'il convient de faire pour l'obtenir à cet état.

On ajoute au liquide noir qui contient l'aldéhyde iodée un grand excès d'eau qui s'empare de l'alcool et précipite l'aldéhyde, qu'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet.

L'iodaldéhyde qu'on a ainsi séparée est très noire; il est nécessaire de la décolorer et l'on peut employer pour cela l'un quelconque des procédés que j'ai signalés à l'occasion des aldéhydes acétique et propylique, et sur lesquels il serait oiseux de revenir.

Je dirai seulement que c'est la décoloration par la potasse qui permet d'obtenir le produit le plus pur, mais que, bien souvent, la potasse décompose totalement l'iodaldéhyde qu'on se proposait de purifier ; dans ce cas, il faut se résoudre à recommencer.

J'ai essuyé de nombreux échecs de ce genre, sans qu'il m'ait été possible d'en reconnaître la cause.

L'iodaldéhyde isovalérique convenablement desséchée et purifiée a fourni, à l'analyse, les nombres suivants :

I.	Matière	0,527
	Acide carbonique	0,5335
	Eau	0,179
II.	Matière	0,325
	Acide carbonique	0,329
	Eau	0,1145
III.	Matière	0,384
	Acide carbonique	0,3925
	Eau	0,108
IV.	Matière	0,438
	Iodure d'argent	0,495
V.	Matière	0,545
	Iodure d'argent	0,605

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.					Calculé pour C^5H^9IO.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C.......	27,61	27,63	27,88	»	»	28,3
H.......	3,77	3,92	3,12	»	»	4,24
I........	»	»	»	61,11	60,09	59,9
O.......	»	»	»	»	»	7,56
						100,00

Propriétés et réactions. — L'iodaldéhyde isovalérique iodovaléral ou hydrure de monoiodoisovaléryle

$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CHI\text{-}CHO$$

est un liquide incolore, mais qui devient bientôt noir à la lumière, volatil, non inflammable, d'une odeur suffocante et irritante au dernier point.

Densité à 17°, 2,17.

L'aldéhyde isovalérique iodée est décomposée par la chaleur; à 100°, elle se résout en iode et en matières résineuses noires.

Elle ne se solidifie pas à — 20°.

Elle est soluble dans l'alcool et l'éther en toutes proportions, moins soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'eau en dissout une petite quantité et ne l'altère pas, même à chaud.

Je n'ai jamais observé la formation d'un hydrate. La potasse et la soude la décomposent très rapidement, en régénérant l'aldéhyde et donnant naissance à de petites quantités d'alcool isoamylique et d'acide isovalérique.

L'action de l'ammoniaque est complexe ; mais les résultats sont les mêmes, qu'on opère en solution aqueuse, alcoolique ou éthérée.

Le mode opératoire que j'ai employé était des plus simples : il consistait à saturer de gaz ammoniac la disso-

lution d'iodaldéhyde refroidie par un mélange de glace et de sel; quand l'absorption du gaz ne se faisait plus, on retirait le liquide qu'on laissait reposer vingt-quatre heures, après quoi il était soumis à la distillation ou à l'évaporation dans le vide de la trompe.

Les produits de la réaction ont été, dans tous les cas : 1° de l'iodure d'ammonium ; 2° du valéral ammoniaque ; 3° de la valéridine et de la valéritrine.

J'ai établi la présence de ces corps par l'analyse de leurs chlorhydrates, qui cristallisent facilement.

Il est à remarquer que ces deux dernières bases se forment habituellement à chaud; pour les obtenir, il faut chauffer à 150° de l'aldéhyde isovalérique avec de l'ammoniaque alcoolique. Si l'on remarque, de plus, que la valéridine $C^{10}H^{19}Az$ et la valéritrine $C^{15}H^{27}Az$ résultent de la fixation de 1^{mol} d'ammoniaque sur 2^{mol} et 3^{mol} de valéral, avec élimination de 2^{mol} et 3^{mol} d'eau, et que ce mode de formation est le même que celui d'après lequel prennent naissance les oxaldines, on peut conclure que l'ammoniaque réagit sur l'iodovaléral exactement comme sur l'iodaldéhyde acétique.

L'aldéhyde isovalérique iodée se combine avec dégagement de chaleur au bisulfite de sodium, pour former un produit cristallisé.

L'acétate d'argent réagit à la température de l'ébullition sur l'iodaldéhyde isovalérique en dissolution alcoolique ; la réaction s'effectue en quelques heures dans un appareil à reflux.

Il ne se forme que de l'acétate d'amyle $C^2H^3O^2-C^5H^{11}$, bouillant à 138°.

Pour établir l'identité du produit de la réaction avec l'acétate d'amyle, dont je ne puis expliquer la production, j'ai fait plusieurs dosages de carbone et d'hydrogène qui m'ont fourni des nombres parfaitement concordants avec ceux qu'exige la théorie.

De plus, j'en ai pris la densité de vapeur par la méthode de Dumas; j'ai obtenu 4,39 pour 4,5 que donne le calcul.

Le cyanure d'argent fournit par double décomposition le cyanovaléral C^6H^9AzO, bouillant à 137°.

Le sulfocyanure d'argent donne, d'une manière analogue, le sulfocyanovaléral C^6H^9AzSO.

L'acide nitrique ordinaire réagit avec la plus grande violence sur l'iodovaléral; l'iode est mis en liberté et il se forme un peu d'acide valérique et d'acide acétique, et il y a dégagement d'acide carbonique.

J'ai essayé d'étendre l'acide nitrique de beaucoup d'eau, pour modérer la réaction; mais l'acide étendu ne réagit pas à la température ordinaire; il faut alors chauffer plus ou moins, suivant la concentration de l'acide, et, dès que la réaction se produit, elle a lieu avec autant de violence que lorsqu'on emploie l'acide nitrique concentré.

Les autres oxydants se comportent d'une manière analogue.

Constitution de l'iodaldéhyde isovalérique. — Les diverses réactions que j'ai exposées ne donnent pas de renseignements sur la structure de ce corps, mais on peut admettre que sa constitution est semblable à celle du dérivé monochloré correspondant.

Or, MM. Popoff et Pavleski [1], ayant transformé l'aldéhyde isovalérique monochlorée en acide isopropylglycolique

$$CH^2-(OC^3H^7)-COOH,$$

en ont conclu que le premier atome de chlore se substituait dans le voisinage du groupement COH et que, par suite, on devait représenter ce corps par la formule

$$(CH^3)^2-CH-CHCl-CHO.$$

---

[1] *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t IX, p. 1606.

Je pense que, par analogie, on doit représenter l'aldéhyde isovalérique mono-iodée par la formule

$$(CH^3)^2 - CH - CHI - CHO.$$

Combinaisons de l'iodaldéhyde isovalérique avec l'aniline.

Les deux produits se combinent facilement, et la réaction s'effectue simplement en chauffant un mélange des deux corps contenu dans un ballon sur une lampe à gaz.

L'iodovaléral forme avec l'aniline deux combinaisons différentes, l'une résultant de l'union de 1^{mol} des deux corps avec élimination de 1^{mol} d'eau, l'autre formée par l'union de 1^{mol} d'iodovaléral et de 2^{mol} d'aniline et élimination de 1^{mol} d'eau, suivant les équations

$$C^5H^9IO + C^6H^5AzH^2 = C^5H^9IC^6H^5Az + H^2O,$$
$$C^5H^9IO + 2(C^6H^5AzH^2) = C^5H^9I(C^6H^5AzH)^2 + H^2O.$$

Tantôt ces deux combinaisons se forment en parties égales dans une même opération, tantôt l'une d'elles prend seule naissance.

On peut les séparer par des cristallisations dans l'alcool et dans l'eau, qui dissolvent plus facilement la deuxième.

Amylidène phénylmonamine $C^5H^9I - C^6H^5Az$.

Le corps, préparé comme il vient d'être dit, a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0,198
	Acide carbonique	0,328
	Eau	0,0915
II.	Matière	0,404
	Iodure d'argent	0,3418
III.	Matière	0,327
	Iodure d'argent	0,279.

IV. Matière	0,5195
Azote	21cc,6
Température	15°
Hauteur	763mm

	Trouvé.				Calculé pour $C^{11}H^{14}Az$.
	I.	II.	III.	IV.	
C	45,19	»	»	»	45,99
H	5,13	»	»	»	4,88
Az	»	»	»	3,90	4,88
I	»	45,91	46,11	»	44,25
					100,00

Ce corps est en cristaux jaunes affectant la forme d'aiguilles prismatiques et de tables rectangulaires. Il est décomposé par la chaleur, et on ne peut ni le fondre ni le sublimer.

Il est très soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau et l'éther, très peu soluble dans la benzine et le chloroforme.

Il donne avec l'acide chlorhydrique un sel incristallisable.

Amylidène diphényldiamine iodée $C^5H^9I(C^6H^5AzH)^2$.

L'analyse de ce composé a donné les chiffres suivants :

I. Matière	0,395
Acide carbonique	0,766
Eau	0,1925
II. Matière	0,258
Acide carbonique	0,5005
Eau	0,133
III. Matière	0,861
Iodure d'argent	0,5415
IV. Matière	0,286
Iodure d'argent	0,1795

V.	Matière	0,673
	Azote	0,59^{cc},5
	Température	15°
	Hauteur	757^{mm}
VI.	Matière	0,457
	Azote	37^{cc},5
	Température	15°
	Hauteur	761^{mm},5

	Trouvé.						Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C^{17}H^{21}Az^2I$.
C....	52,88	52,91	»	»	»	»	53,68
H....	5,42	5,74	»	»	»	»	5,53
Az...	»	»	»	»	8,22	7,70	7,37
I.....	»	»	34,00	33,92	»	»	33,42
							100,00

Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans les autres dissolvants.

Il cristallise en grandes aiguilles jaune roux, qui s'unissent le plus souvent pour former des amas de cristaux pennés ou arborescents.

On ne peut le fondre ni le sublimer sans décomposition.

Les sels sont incristallisables.

CHAPITRE V.

IODALDÉHYDE ŒNANTHIQUE.

Préparation. — Comme pour tous les homologues déjà décrits, on détermine les proportions à employer au moyen de la formule générale

$$5(C^7H^{14}O) + 4I + IO^3H = 5(C^7H^{13}IO) + 3H^2O.$$

Il est commode d'opérer avec les quantités suivantes : 50^{gr} d'iode, 20^{gr} d'acide iodique cristallisé, 75^{cc} d'aldéhyde œnanthique et 100^{cc} d'alcool à 95°.

On introduit le tout dans un flacon que l'on abandonne, après l'avoir bouché, à la température du laboratoire.

Le mélange s'échauffe peu quand on emploie cette quantité d'alcool, mais la réaction est très vive quand on opère avec de l'aldéhyde peu étendue; la durée d'une préparation est de quinze jours environ, et la fin en est indiquée par la présence à la partie supérieure d'une couche incolore formée par l'eau produite dans la réaction.

Pour purifier l'iodaldéhyde œnanthique, je conseille surtout l'emploi de l'argent réduit, qui m'a donné les meilleurs résultats; toutefois, le rendement en iodaldéhyde pure est encore ici très mauvais.

A l'analyse, j'ai trouvé :

I.	Matière	0,3065
	Acide carbonique	0,3845
	Eau	0,1285
II.	Matière	0,293
	Acide carbonique	0,3665
	Eau	0,1265
III.	Matière	0,3345
	Iodure d'argent	0,332
IV.	Matière	0,754
	Iodure d'argent	0,7525

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour $C^7H^{13}IO$.
	I.	II.	III.	IV.	
C	34,21	34,13	»	»	35,00
H	4,66	4,80	»	»	5,41
I	»	»	53,67	53,96	52,91
O	»	»	»	»	6,68
					100,00

Propriétés et réactions. — Je ne répéterai pas ici ce

que j'ai déjà dit à propos de chacune des iodaldéhydes dont l'étude précède ce Chapitre : toutes les propriétés physiques de l'iodœnanthol sont celles de ses homologues inférieurs. Comme eux, c'est un corps très instable, se colorant à la lumière, doué d'une odeur suffocante, dont les vapeurs produisent le larmoiement; comme eux aussi, la chaleur le décompose.

Sa densité est 2,31 à 20°.

La potasse, la soude et l'ammoniaque le décomposent facilement, surtout à chaud.

Les acides minéraux agissent de même.

L'acide nitrique le décompose en iode et aldéhyde, et si l'on chauffe on n'obtient que de l'acide œnanthique.

L'acétate d'argent réagit sur l'iodœnanthol pour former l'acétate d'octyle $C^8H^{17}C^2H^3O^2$, bouillant à 208°.

Avec le cyanure d'argent, on obtient le cyanœnanthol.

Le sulfocyanure d'argent fournit, d'une manière analogue, le sulfocyanœnanthol.

Constitution de l'iodaldéhyde œnanthylique. — Par analogie avec ce qui se passe pour l'aldéhyde isovalérique, on peut admettre que le chlore se substitue d'abord au voisinage du groupe CHO et que la constitution de cette iodaldéhyde est

$$CH^3(CH^2)^4CHI-CHO.$$

Toutefois, je ne propose cette formule que sous toutes réserves.

Œnanthylidène diphényldiamine iodée

$$C^7H^{13}I(C^6H^5AzH)^2.$$

On prépare cette combinaison, qui se fait entre 2^{mol} d'œnanthol iodé et 2^{mol} d'aniline avec élimination de 2^{mol} d'eau, en chauffant dans un tube ouvert un mélange des deux corps.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

I.	Matière	0,167
	Acide carbonique	0,334
	Eau	0,108
II.	Matière	0,394
	Iodure d'argent	0,2355
III.	Matière	0,449
	Azote	33^{cc},8
	Température	15°
	Hauteur	759^{mm}

soit, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{19}H^{25}Az^2I$.
C	55,55	»	»	55,88
H	7,17	»	»	6,13
I	»	32,3	»	31,13
Az	»	»	7,00	6,86
				100,00

Ce corps est en cristaux jaune citron, affectant la forme de tables rhomboïdales le plus souvent.

Il est déliquescent et se dissout dans l'alcool en grande proportion; il est peu soluble dans la benzine et le chloroforme.

Il se décompose sous l'influence de la chaleur; enfin il ne fournit pas de sels cristallisés.

CHAPITRE VI.

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DE DÉRIVÉS PLURI-IODÉS DES ALDÉHYDES.

J'ai essayé à bien des reprises, et dans les conditions les plus diverses, d'obtenir des dérivés bisubstitués ou trisubstitués des aldéhydes dont j'avais réussi à préparer des

dérivés monosubstitués, et je n'ai jamais obtenu aucun résultat. J'ai, en particulier, doublé les proportions de l'iode et de l'acide iodique dans la formule générale de préparation de ces corps; soit, par exemple, pour le cas de l'aldéhyde valérique,

$$5(C^5H^{10}O) + 8I + 2IO^3H = 5(C^5H^8I^2O) + 6H^2O.$$

A froid, la substitution s'arrêtait au premier atome d'hydrogène et, dès qu'on chauffait, le mélange se décomposait en iode libre et en résines.

J'ai fait aussi réagir l'iodure de potassium sur le chloral, et bien qu'ici je croie avoir la certitude que l'iodal s'est produit par double décomposition, il m'a été impossible de l'isoler.

Les proportions d'iodure de potassium et de chloral mises en expérience étaient celles de l'équation

$$C^2HCl^3O + 3KI = 3KCl + C^2HI^3O.$$

J'ai chauffé un pareil mélange en vase clos, à 160° environ, pendant quatre heures.

La masse est très colorée, presque noire, et à l'ouverture des tubes, dans lesquels la pression est très forte, il se dégage de l'acide iodhydrique, de l'acide carbonique et du chloroforme; il ne reste dans le tube qu'un magma formé d'iode libre et de charbon, baignés dans un peu de chloroforme, et un précipité cristallin qui est formé d'iodure de potassium non attaqué et surtout de chlorure de potassium formé dans la réaction.

Il y a donc eu nécessairement formation d'iodal, qui, n'étant pas stable dans les conditions de l'expérience, s'est résolu en ses éléments, iode, charbon, hydrogène et oxygène. L'oxygène a dû réagir sur 1^{mol} de chloral pour former de l'acide carbonique et du chloroforme

$$C^2HCl^3O + O = CHCl^3 + CO^2;$$

l'hydrogène naissant a formé avec l'iode de l'acide iodhydrique, qu'on a retrouvé avec l'acide carbonique dans les gaz recueillis ; enfin, la plus grande partie de l'iode est restée en liberté avec le charbon.

Si l'on chauffe le même mélange de chloral et d'iodure de potassium à 120° ou même à 100° seulement, la réaction se passe exactement de la même manière, seulement elle exige un temps beaucoup plus long à s'accomplir.

En résumé, l'iodal m'apparaît comme un corps très instable qu'on ne doit songer à préparer que par des réactions pouvant s'effectuer à froid.

DEUXIÈME PARTIE.

CYANALDÉHYDES.

Les cyanaldéhydes s'obtiennent par double décomposition entre les iodaldéhydes et les cyanures métalliques ; ce sont des corps beaucoup plus stables que les iodaldéhydes.

Elles sont isomériques avec les cyanures acides qui leur correspondent ; c'est ainsi que l'aldéhyde acétique cyanée, ou cyanaldéhyde ordinaire

$$CAzCH^2\text{-}CHO,$$

est isomérique avec le cyanure d'acétyle

$$CH^3\text{-}COCAz.$$

Mais elles se distinguent de leurs isomères par deux réactions caractéristiques : leur stabilité en présence de l'eau et leur mode d'action sur l'aniline.

Les cyanures acides sont immédiatement décomposés par l'eau ; le cyanure d'acétyle, par exemple, se décompose

à son contact en acide cyanhydrique et acide acétique

$$CH^3\text{-}CO\,CAz + H^2O = CH^3\text{-}CO\,OH + CAzH.$$

Les aldéhydes cyanées, au contraire, sont très stables en présence de l'eau.

Les cyanures acides donnent avec l'aniline des anilides et de l'acide cyanhydrique; soit, pour le cas du cyanure d'acétyle,

$$\underbrace{CH^3\text{-}CO\text{-}CAz}_{\text{Cyanure d'acétyle.}} + C^6H^5AzH^2 = CAzH + \underbrace{C^2H^3O\text{-}C^6H^5AzH.}_{\text{Acétanilide.}}$$

Les cyanaldéhydes, au contraire, réagissent sur l'aniline pour former des diamines avec élimination d'eau; c'est ainsi que 1^{mol} d'aldéhyde acétique cyanée réagissant sur 2^{mol} d'aniline donne 1^{mol} d'eau et l'éthylidène diphényldiamine cyanée

$$\underbrace{CH^2CAz\text{-}CHO}_{\text{Cyanaldéhyde.}} + 2(C^6H^5AzH^2)$$

$$= H^2O + \underbrace{CH^2\text{-}CAz\text{-}CH(C^6H^5AzH)^2.}_{\text{Éthylidène diphényldiamine cyanée.}}$$

CHAPITRE I.

CYANALDÉHYDE ACÉTIQUE.

L'aldéhyde cyanée n'a pas encore été préparée à l'état de pureté. M. Glinsky [1] a décrit sous ce nom le produit de la réaction du cyanure de potassium sur l'aldéhyde monochlorée.

« Elle est, dit-il, en gouttelettes huileuses que l'oxydation par l'acide nitrique transforme en acide cyanacétique. »

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 73.

La cyanaldéhyde se forme en effet dans ces conditions, mais il est impossible de la séparer des corps qui l'accompagnent; aussi les propriétés que lui attribue M. Glinsky se rapportent-elles non pas à l'aldéhyde cyanée, mais à un mélange de ce corps avec l'aldéhyde chlorée.

Presque tous les cyanures métalliques réagissent sur l'aldéhyde iodée à la température ordinaire. Avec le cyanure de potassium, par exemple, la réaction est d'une violence extrême si l'iodaldéhyde n'est pas en dissolution étendue; elle est complexe : des matières goudronneuses prennent naissance et il se fait un abondant dégagement d'acide cyanhydrique. Cette réaction présente donc de sérieux dangers, et il est absolument indispensable de n'opérer qu'en plein air et sur de l'iodaldéhyde en dissolution dans le double de son poids d'eau ou d'alcool.

D'ailleurs, jai dû renoncer à l'emploi du cyanure de potassium, à cause de la difficulté qu'il y a à séparer la cyanaldéhyde formée des autres produits de la réaction.

Dans cette préparation, en effet, la cyanaldéhyde reste en dissolution dans l'eau ou l'alcool, qui retiennent de grandes quantités d'iodure de potassium, et, quand on chauffe cette dissolution saline pour distiller l'aldéhyde cyanée, on en décompose la plus grande partie.

La substitution de l'éther anhydre à l'alcool ou à l'eau, comme dissolvant, ne m'a pas donné de meilleurs résultats.

Au contraire, la réaction du cyanure d'argent sur l'iodaldéhyde permet d'obtenir assez facilement la cyanaldéhyde à l'état de pureté.

La double décomposition se fait suivant les proportions indiquées par la formule

$$CH^2I - COH + AgCAz = CAz - CH^2 - CHO + AgI.$$

Préparation. — On introduit dans un ballon de 2^{lit} 170^{gr} d'iodaldéhyde en dissolution dans le double de son poids d'alcool environ et 134^{gr} de cyanure d'argent sec et pulvérisé.

Il est tout à fait inutile d'employer de l'iodaldéhyde pure : il suffit de mettre en réaction le contenu de deux flacons préparés selon les indications que j'ai données et qui doivent contenir chacun 85^{gr} d'iodaldéhyde.

Le mélange s'échauffe légèrement ; on le chauffe au bain-marie, à l'ébullition, dans un appareil à reflux, pendant dix heures ; puis on distille le contenu du ballon jusqu'à siccité et l'on soumet le liquide distillé à la distillation fractionnée dans un appareil de Le Bel et Henninger à quinze boules.

Après quatre ou cinq fractionnements, le dernier sur le chlorure de calcium fondu, on recueille le liquide qui passe à 71°-72° : c'est de l'aldéhyde cyanée pure.

On obtient environ 10^{cc} à 15^{cc} de cyanaldéhyde pure avec 185^{gr} d'iodaldéhyde.

L'analyse du liquide ainsi préparé a fourni les résultats suivants :

I.	Matière	0,249
	Acide carbonique	0,4713
	Eau	0,1145
II.	Matière	0,3215
	Acide carbonique	0,611
	Eau	0,139
III.	Matière	0,531
	Azote	114^{cc}
	Température	16°
	Hauteur	761^{mm}
IV.	Matière	0,398
	Azote	87^{cc},
	Température	16°
	Hauteur	762^{mm}

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé. pour C^3H^3AzO.
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	51,62	52,03	»	»	52,17
H.....	5,11	4,82	»	»	4,34
Az....	»	»	19,88	20,41	20,28
O.....	»	»	»	»	23,21
					100,00

La densité de vapeur, prise par la méthode de Dumas, a été trouvée de 2,33.

Ce chiffre résulte des données suivantes :

Température du bain............	125°,5
Température de l'air.............	14°
Excès de poids du ballon.........	0,255
Capacité du ballon..............	$296^{cc},5$
Air restant......................	$1^{cc},2$
Hauteur barométrique...........	$764^{mm},5$

La densité théorique est 2,38.

Propriétés et réactions. — La cyanaldéhyde, aldéhyde acétique monocyanée ou hydrure de cyanacétyle

$$CAz-CH^2-CHO,$$

isomérique avec le cyanure d'acétyle, est un liquide incolore, limpide, assez réfringent, miscible avec l'eau, qui ne l'altère pas même à la longue, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acétone.

Son odeur rappelle surtout celle de l'éther acétique et, très légèrement, l'odeur propre aux cyanures.

Il est très volatil et inflammable; il brûle avec une flamme éclairante, mais non fuligineuse. Il bout à 71°,5 très exactement sous la pression normale.

Il ne se solidifie pas à —20°.

Densité à 15°, 0,881.

En aucun cas, je n'ai observé la formation d'un hydrate.

La cyanaldéhyde se combine lentement au bisulfite de soude.

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

La potasse, la soude et l'ammoniaque la décomposent à haute température, en donnant naissance à des produits résineux.

L'acide nitrique la transforme à l'ébullition en acide cyanacétique.

J'ai fait agir l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde cyanée en dissolution dans l'alcool ou l'éther, et refroidie dans un mélange de glace et de sel. Le liquide demeure incolore; mais, aussitôt qu'on chauffe pour le concentrer, il se forme des matières noires incristallisables.

L'évaporation dans le vide n'a pas mieux réussi. J'ai obtenu cependant quelques cristaux, mais en quantité si faible que je n'ai pu les analyser.

La cyanaldéhyde réagit sur la phénylhydrazine; la réaction se fait en tubes scellés, à partir de 160°, dans un temps d'autant plus court que la température est plus élevée.

A l'ouverture des tubes, la pression est très forte; il se dégage de l'azote et du gaz ammoniac.

En somme, je n'ai pas obtenu la combinaison de la cyanaldéhyde avec la phénylhydrazine que je voulais préparer, mais seulement des produits de décomposition.

Éthylidène-diphényldiamine cyanée.

L'aniline et la cyanaldéhyde réagissent à une température élevée.

1^{mol} de cyanaldéhyde se combine, avec élimination de 1^{mol} d'eau, à 2^{mol} d'aniline, suivant l'équation

$$\begin{aligned} &CAz - CH^2 - CHO + 2(C^6H^5AzH^2) \\ &= CAz - CH^2 - CH(C^6H^5AzH)^2 + H^2O. \end{aligned}$$

On chauffe un mélange des deux corps, qui doit toujours contenir un grand excès d'aniline, en tubes scellés, à 300°-320°, pendant vingt heures environ.

À l'ouverture, il n'y a pas de pression; le liquide à l'intérieur des tubes est nettement séparé en deux couches; l'inférieure, qui est incolore, est formée par l'eau qui a pris naissance dans la réaction, on la rejette.

La couche supérieure est soumise à la distillation pour chasser l'excès d'aniline; quand le thermomètre dépasse 190°, on cesse de chauffer, et le contenu du ballon se prend en masse par le refroidissement.

On dissout ce résidu dans l'alcool; on évapore, puis on comprime les cristaux pour les débarrasser de l'aniline qui les souille; après plusieurs cristallisations et compressions successives, le produit est incolore. On le fait alors cristalliser dans la benzine pure, et on l'obtient enfin de grands cristaux incolores de plus d'un centimètre qui peuvent être analysés.

J'ai obtenu les chiffres suivants :

I.	Matière	0,357
	Acide carbonique	0,987
	Eau	0,227
II.	Matière	0,4135
	Acide carbonique	1,146
	Eau	0,259
III.	Matière	0,498
	Acide carbonique	1,3766
	Eau	0,357
IV.	Matière	0,703
	Azote	$98^{cc},1$
	Température	17°
	Hauteur	763^{mm}
V.	Matière	0,454
	Azote	$68^{cc},2$
	Température	12°
	Hauteur	761^{mm}

soit, en centièmes :

	Trouvé.					Calcule pour $C^{15}H^{15}Az^3$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C......	75,41	75,60	75,39	»	»	75,96
H......	7,07	6,96	7,18	»	»	6,33
Az.....	»	»	»	16,37	17,97	17,71
						100,00

L'éthylidène-diphényldiamine cyanée

$$CAz\text{-}CH^2\text{-}CH(C^6H^5AzH)^2$$

est un corps solide, bien cristallisé en longues aiguilles prismatiques rectangulaires, qui fondent exactement à 113° et se subliment très bien peu au-dessus de cette température.

Ce corps est très soluble dans l'eau et dans la benzine, dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

Son chlorhydrate $C^{15}H^{15}Az^3HCl$ cristallise en petites écailles soyeuses incolores.

Son chloroplatinate est en petites aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE II.

CYANALDÉHYDE PROPIONIQUE.

Préparation. — Les proportions à employer sont données par la formule

$$C^3H^5IO + AgCAz = AgI + C^3H^5OCAz.$$

On introduit dans un ballon de 2^{lit} 92^{gr} d'iodopropionaldéhyde en dissolution dans le double de son poids d'alcool et 67^{gr} de cyanure d'argent sec et pulvérisé, puis on chauffe le tout dans un appareil à reflux, à l'ébullition, pendant dix à douze heures.

Ici encore, il est inutile d'employer de l'iodaldéhyde pure : il suffit de mettre en réaction le contenu de deux flacons préparés comme je l'ai indiqué plus haut.

Quand la réaction est jugée terminée, on distille au bain-marie le contenu du ballon jusqu'à siccité; puis on rectifie ce liquide distillé dans un appareil de Le Bel et Henninger à dix ou quinze boules.

Il passe d'abord, vers 45°, une petite quantité d'aldéhyde propionique non attaquée, puis 75^{cc} environ de liquide bouillant à 74°-80°, enfin de l'alcool, puis une petite quantité d'eau entraînant un peu d'iodaldéhyde qui n'a pas été décomposée.

La portion 74°-80°, qui est un mélange d'alcool et de cyanaldéhyde, est soumise à la distillation fractionnée dans un appareil à boules et, après cinq ou six fractionnements, on obtient environ 20^{cc} d'un liquide passant à 76°,5 - 77°,5, et qui constitue le produit pur.

L'analyse de ce corps a fourni les données suivantes :

I.	Matière	0,2085
	Acide carbonique	0,4398
	Eau	0,119
II.	Matière	0,5345
	Acide carbonique	1,1206
	Eau	0,3295
III.	Matière	0,389
	Azote	$57^{cc},6$
	Température	18°
	Hauteur	758^{mm}
IV.	Matière	0,436
	Azote	$76^{cc},8$
	Température	17°
	Hauteur	763^{mm}

soit, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour C^4H^5AzO.
	I.	II.	III.	IV.	
C.......	57,53	57,16	»	»	57,83
H.......	6,33	6,85	»	»	6,02
Az......	»	»	17,01	16,32	16,86
O.......	»	»	»	»	19,29
					100,00

Propriétés et réactions. — La cyanaldéhyde propionique, aldéhyde propionique cyanée ou hydrure de cyanopropionyle $CAz-CH^2-CH^2-CHO$, est un liquide incolore, limpide, bouillant à 77° sous 760^{mm}.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, très peu soluble dans l'eau.

Il est volatil et inflammable; son odeur, légèrement cyanée, rappelle beaucoup celle de l'aldéhyde propionique; il ne se solidifie pas à — 20°.

Densité à 15°, 0,89.

Comme la cyanaldéhyde acétique, la propylcyanaldéhyde est décomposée à chaud par la potasse, la soude et l'ammoniaque; l'action de l'acide chlorhydrique est aussi analogue.

Elle réduit la liqueur de Fehling.

Je n'ai pu la combiner ni au bisulfite de sodium ni à la phénylhydrazine.

Elle réagit sur l'aniline à haute température, pour former la propylidène-diphényldiamine cyanée, suivant l'équation

$$CAz-CH^2-CH^2-CHO+2(C^6H^5AzH^2)$$
$$=H^2O+CAz-CH^2-CH^2-CH(C^6H^5AzH)^2.$$

Propylidène-diphényldiamine cyanée.

On chauffe en tubes scellés pendant vingt-quatre heures, à 350°, un mélange de propylaldéhyde cyanée et d'un excès d'aniline.

Après ce temps, on chasse l'excès d'aniline par distillation, et il reste un résidu qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

Les cristaux sont recueillis et comprimés, puis purifiés par un certain nombre de cristallisations dans l'alcool et dans la benzine; ils constituent alors de petites écailles brillantes, soyeuses, qui donnent, à l'analyse, les nombres suivants :

I.	Matière	0,708
	Azote	104^{cc}
	Température	15°
	Hauteur	761^{mm}
II.	Matière	0,396
	Azote	$57^{cc},2$
	Température	23°
	Hauteur	762^{mm}
III.	Matière	0,353
	Acide carbonique	0,979
	Eau	0,2305
IV.	Matière	0,2505
	Acide carbonique	0,6968
	Eau	0,178

ou, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour $C^{16}H^{17}Az^{3}$.
	I.	II.	III.	IV.	
C	75,65	75,86	»	»	76,5
H	7,25	7,11	»	»	6,77
Az	»	»	17,22	16,54	16,73
					100,00

La propylidène-diphényldiamine cyanée

$$CAz-CH^2-CH^2-CH(C^6H^5AzH)^2$$

cristallise en écailles soyeuses et brillantes, fusibles à 102°-103°. Elle est soluble dans la benzine, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, soluble également dans l'eau.

Elle se combine avec les acides minéraux, pour donner des sels cristallisés.

CHAPITRE III.

CYANALDÉHYDE ISOBUTYRIQUE.

Préparation. — L'aldéhyde isobutyrique cyanée se prépare, comme ses homologues inférieurs, par double décomposition entre le cyanure d'argent et l'iodaldéhyde correspondante, soit

$$C^4H^7IO + AgCAz = AgI + C^4H^7CAzO.$$

La réaction ne s'effectuant pas au bain-marie, il est nécessaire d'opérer à une température plus élevée ; et, pour cela, l'on peut choisir entre les deux procédés suivants : le premier, qui est de chauffer à 125°, en vase clos, un mélange d'iodaldéhyde isobutyrique en dissolution dans l'alcool et de cyanure d'argent ; le second, qui consiste à dissoudre l'aldéhyde isobutyrique iodée dans de l'alcool amylique pur et à chauffer ce mélange sur du cyanure d'argent, au bain de sable, à l'ébullition, dans un appareil à reflux.

Ces deux procédés conduisent à peu près au même résultat ; mais on doit préférer le second, parce qu'il ne présente aucun danger, tandis que le premier pourrait donner lieu à des accidents.

Il m'est arrivé, une seule fois il est vrai, au cours des très nombreuses expériences que j'ai faites sur ce sujet,

qu'un des tubes en expérience a éclaté, pour des causes inconnues, et a chargé l'atmosphère de vapeurs d'acide cyanhydrique. Il faut tenir compte de ce danger possible, d'autant plus qu'on est obligé d'opérer sur de grosses quantités.

Les proportions à employer sont, dans tous les cas, 99^{gr} d'iodaldéhyde isobutyrique, 67^{gr} de cyanure d'argent et 150^{gr} d'alcool environ. On devrait obtenir 48^{gr},5 d'aldéhyde cyanée; mais, en réalité, le rendement ne dépasse pas 5^{gr} à 10^{gr}.

Après des rectifications convenables du liquide ainsi produit, on recueille la portion qui bout à 91°-93° et on la soumet à l'analyse. On obtient ainsi les chiffres suivants :

I.	Matière	0,3975
	Acide carbonique	0,922
	Eau	0,2765
II.	Matière	0,3165
	Acide carbonique	0,709
	Eau	0,218
III.	Matière	0,381
	Azote	49^{cc},4
	Température	15°
	Hauteur	760^{mm}
IV.	Matière	0,2265
	Azote	29^{cc},1
	Température	14°
	Hauteur	759^{mm}

ce qui donne

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	C^5H^7AzO.
C	60,99	61,10	»	»	61,85
H	7,73	7,66	»	»	7,21
Az	»	»	15,16	15,09	14,43
O	»	»	»	»	16,51
					100,00

Propriétés. — L'aldéhyde isobutyrique cyanée, ou cyanaldéhyde isobutyrique, ou hydrure d'isocyanobutyrile

$$(CH^3)^2 - CCAz - CHO,$$

est un liquide incolore, bouillant à 92° environ, et dont les propriétés physiques rappellent en tous points celles de ses homologues déjà décrits.

Son odeur, légèrement cyanée, rappelle celle de l'alcool isobutylique. Elle est volatile et brûle avec une flamme très pâle, non éclairante.

Elle est beaucoup plus instable que les cyanaldéhydes acétique et propionique et se décompose très facilement sous les influences les plus diverses : action des bases ou des acides.

L'acide nitrique la transforme en acide butyrique.

Je n'ai pas réussi à obtenir une combinaison cristallisée, ni avec la phénylhydrazine, ni avec le bisulfite de sodium, ni avec l'aniline.

CHAPITRE IV.

CYANALDÉHYDE ISOVALÉRIQUE.

Pour préparer la cyanaldéhyde isovalérique, il est inutile d'employer le cyanure d'argent, car le cyanure de potassium donne de bons résultats ; la réaction est exprimée par la formule

$$C^5H^9IO + KCAz = KI + CAzC^5H^9O.$$

Préparation. — On verse le contenu de deux flacons d'iodaldéhyde isovalérique, préparés suivant les indications données, dans un ballon de 1^{lit} et l'on ajoute 30^{gr} de cyanure de potassium en morceaux. On constate un léger échauffement et le liquide se décolore un peu.

On laisse reposer le mélange pendant vingt-quatre

heures, puis on le chauffe au bain-marie dans un appareil à reflux pendant huit heures.

On distille ensuite au bain de sable le contenu du ballon jusqu'à siccité ; l'alcool passe d'abord, puis on recueille environ 40cc de liquide de 85° à 150° et enfin apparaissent des vapeurs d'iode indiquant qu'une partie de l'iodaldéhyde n'a pas été décomposée.

Pour extraire la cyanaldéhyde que contient la deuxième portion, on peut soumettre le liquide à la distillation fractionnée ; ou encore, s'appuyant sur ce fait que l'aldéhyde isovalérique cyanée est à peine soluble dans l'eau, on peut ajouter à cette portion son volume d'eau, qui s'empare de l'alcool et précipite la cyanaldéhyde sous la forme d'une huile incolore qui surnage. Cette huile, desséchée sur le chlorure de calcium fondu, distille presque entièrement à 136°,5-137°,5 ; à une dernière rectification dans un appareil à trois boules, on recueille le liquide qui passe à 137° et qui constitue le produit pur.

On peut aussi employer le cyanure d'argent dans cette préparation. Le meilleur procédé consiste alors à chauffer en tubes scellés, à 125°, la dissolution d'iodovaléral dans l'alcool avec la quantité de cyanure d'argent nécessaire ; on obtient ainsi de bons résultats. Mais il faut alors opérer en plein air ; car on doit redouter, comme pour le cas de l'aldéhyde isobutyrique, la production accidentelle d'une grande quantité d'acide cyanhydrique.

Le liquide ainsi préparé a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

I.	Matière	0,313
	Acide carbonique	0,732
	Eau	0,307
II.	Matière	0,3425
	Acide carbonique	0,820
	Eau	0,256

III.	Matière	0,3205
	Azote	$34^{cc},3$
	Température	19°
	Hauteur	755^{mm}
IV.	Matière	0,631
	Azote	$66^{cc},3$
	Température	13°
	Hauteur	762^{mm}

ou, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	C^6H^9AzO.
C	63,78	64,64	»	»	64,86
H	10,89	8,31	»	»	8,10
Az	»	»	12,19	12,43	12,61
O	»	»	»	»	14,43
					100,00

La densité de vapeur, prise par la méthode de Dumas, a été trouvée de 3,83.

Ce nombre résulte des données suivantes :

Température du bain	236°,5
Température de l'air	16°
Capacité du ballon	241^{cc}
Excès de poids du ballon	0,416
Air restant	$0^{cc},8$
Hauteur barométrique	$763^{mm},4$

La densité théorique est 3,87.

Propriétés et réactions. — Le cyanovaléral, aldéhyde isovalérique monocyanée ou hydrure de cyanovaléryle $(CH^3)^2-CH-CH-CAz-CHO$ est un liquide incolore, limpide, assez réfringent.

Densité à 15°, 0,911.

Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Il est inflammable et brûle avec une flamme pâle, légèrement violacée sur les bords.

Il bout à 137° sous la pression normale ; un froid de — 20° ne le solidifie pas.

Je n'ai jamais observé la formation d'un hydrate.

Il réduit la liqueur de Fehling.

L'oxydation par l'acide nitrique le transforme en acide valérique et en produits de décomposition.

Je ne dirai rien de l'action des bases et des acides minéraux, qui est la même que celle de ces corps sur ses homologues inférieurs.

CHAPITRE V.

CYANALDÉHYDE ŒNANTHIQUE.

Préparation. — On dissout 120gr d'œnanthol iodé dans son volume d'alcool amylique ; ou, mieux, on emploie le contenu brut de l'un des flacons dans lesquels on a préparé l'iodœnanthol suivant les conditions que j'ai données, mais en remplaçant l'alcool ordinaire par l'alcool amylique, et on l'introduit dans un ballon avec 67gr de cyanure d'argent.

On chauffe au bain d'huile à la température d'ébullition du mélange, et dans un appareil à reflux, pendant douze heures ; puis on distille à siccité.

Le produit distillé est rectifié à plusieurs reprises dans un appareil à boules et l'on obtient enfin 5cc à 10cc d'un liquide incolore qui passe à 175°-180° et qui contient l'œnanthol cyané.

On le dessèche sur le chlorure de calcium fondu et l'on rectifie une dernière fois, en ne recueillant que ce qui distille à 176°-178°.

Ce liquide a été soumis à l'analyse, et il a fourni les nombres suivants :

I.	Matière	0,2355
	Acide carbonique	0,574
	Eau	0,1955
II.	Matière	0,495
	Acide carbonique	1,210
	Eau	0,4175
III.	Matière	0,339
	Acide carbonique	0,830
	Eau	0,2805
IV.	Matière	0,451
	Azote	46^{cc},2
	Température	15°
	Hauteur	761^{mm}
V.	Matière	0,5685
	Azote	57^{cc},4
	Température	15°
	Hauteur	764^{mm}

ce qui fait, en centièmes :

	Trouvé.					Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^7H^{11}AzO$.
C	66,47	66,66	66,68	»	»	67,2
H	9,23	9,37	9,19	»	»	8,8
Az	»	»	»	12,00	11,85	11,2
O	»	»	»	»	»	12,8
						100,00

Propriétés et réactions. — La cyanaldéhyde œnanthylique, œnanthol cyané ou hydrure de cyanœnanthyle $CH^3(CH^2)^4CH\text{-}CAz\text{-}\dot{C}HO$, est un corps liquide, incolore, limpide, volatil ; son odeur, qui est très forte, rappelle beaucoup celle de l'huile de ricin et un peu l'odeur propre aux cyanures.

Il bout à 177° environ.

Densité à 15°, 0,913.

Il est inflammable et brûle avec une flamme légèrement éclairante et un peu violacée sur les bords.

Il se comporte vis-à-vis des bases et des acides minéraux comme ses homologues inférieurs; je n'insisterai donc pas sur ce point.

Si l'on chauffe le cyanœnanthol avec de la phénylhydrazine à 150°, en tubes scellés, cette dernière est décomposée. A l'ouverture des tubes, il se dégage beaucoup d'azote et de gaz ammoniac et le contenu du tube ne fournit que des substances incristallisables.

Il ne m'a pas été possible non plus d'obtenir avec l'aniline une combinaison cristallisée.

L'aldéhyde œnanthique cyanée réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

TROISIÈME PARTIE.

SULFOCYANALDÉHYDES.

J'ai obtenu ces combinaisons par double décomposition entre le sulfocyanure d'argent et les iodaldéhydes. La préparation en est généralement facile, mais la purification en est le plus souvent impossible, et si, pour une raison quelconque, on ne parvient pas à obtenir d'abord un produit assez pur, il faut se résoudre à recommencer une nouvelle préparation.

Les sulfocyanaldéhydes se distinguent très nettement des sulfocyanures acides par leur grande stabilité en présence de l'eau.

CHAPITRE I.

SULFOCYANALDÉHYDE ACÉTIQUE.

Les sulfocyanates de potassium et de sodium réagissent très vivement à froid, ou en chauffant très légèrement, sur

l'iodaldéhyde acétique pure; mais je ne saurais conseiller leur emploi, parce qu'il est impossible de débarrasser le produit obtenu des quantités très considérables d'iodures qu'il retient.

Le sulfocyanate de plomb n'agit pas à la température ordinaire, mais à 120° en vase clos la réaction s'effectue partiellement, à condition toutefois que l'iodaldéhyde employée soit pure ; car il ne réagit pas sur l'iodaldéhyde étendue, même à très haute température

Le sulfocyanate d'argent présente le double avantage de réagir facilement et de donner d'emblée un produit pur, au moins dans quelques opérations.

Les meilleures conditions sont les suivantes.

On introduit dans un ballon parties égales de sulfocyanure d'argent et d'iodaldéhyde pure étendue de son demi-volume d'éther anhydre; on agite ce mélange, qui ne s'échauffe pas sensiblement si l'iodaldéhyde employée est bien pure, puis on chasse l'éther. On chauffe ensuite le tout au bain-marie, à l'ébullition, dans le ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, pendant cinq à six heures. La réaction est alors terminée.

On ne peut songer à isoler la sulfocyanaldéhyde par distillation, car ce corps n'est pas volatilisable sans décomposition.

On ajoute au contenu du ballon, qu'on a laissé refroidir, 100^{cc} environ d'éther anhydre qui dissout le produit et précipite en même temps l'iodure d'argent qu'il retenait, puis on filtre à la trompe sur un tampon d'amiante.

Le liquide filtré, qui est légèrement coloré en brun jaune, est chauffé au bain-marie où il se débarrasse de l'éther, puis placé dans le vide pendant quelques heures.

Il peut être alors pur et sec.

Je dis « il peut être », car ce n'est pas le cas général ; dans la grande majorité des cas, le produit contient de

l'iodaldéhyde non altérée, de l'iodure et du sulfocyanure en dissolution, et aussi un peu d'aldéhyde cyanée.

Si l'on veut bien se rappeler la difficulté qu'il y a à obtenir l'iodaldéhyde pure, j'aurai donné la mesure de la peine que donne la préparation de la sulfocyanaldéhyde pure, quand j'aurai dit que sur onze préparations, faites cependant toutes dans des conditions à peu près semblables, je n'ai réussi à l'obtenir qu'une seule fois dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

De plus, il arrive souvent que la masse, au lieu de s'éclaircir comme c'est la règle, fonce beaucoup en couleur et ne donne, après le traitement que j'ai indiqué, qu'un mélange de substances visqueuses mal définies; ce phénomène se produit dans les mêmes circonstances où l'on obtient d'autres fois de bons résultats, et il m'a été impossible d'en reconnaître la cause.

La sulfocyanaldéhyde pure m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0,316
	Acide carbonique	0,4035
	Eau	0,0605
II.	Matière	0,3865
	Acide carbonique	0,4885
	Eau	0,076
III.	Matière	0,456
	Sulfate de baryum	1,063
IV.	Matière	0,297
	Azote	$33^{cc},6$
	Température	17°
	Pression	761^{mm}
V.	Matière	0,440
	Azote	$64^{cc},1$
	Température	11°
	Pression	762^{mm}

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.					Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	C^3H^3AzSO.
C.......	34,84	34,47	»	»	»	35,64
H.......	2,13	2,18	»	»	»	2,97
Az......	»	»	»	13,11	13,33	13,86
S.......	»	»	32,05	»	»	31,68
O.......	»	»	»	»	»	15,85
						100,00

Propriétés et réactions. — La sulfocyanaldéhyde acétique, aldéhyde sulfocyanée ou hydrure de sulfocyanacétyle $CAzS-CH^2-CHO$, est un liquide coloré en jaune pâle, de consistance légèrement huileuse, d'une odeur nauséabonde.

Densité à 18°,1,47.

Il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel. Il est décomposé par la chaleur et ne peut être distillé sans altération, même sous une pression de 18^{mm}.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, insoluble dans l'eau qui ne l'altère pas, même à chaud.

Le chlore, le brome et l'iode le décomposent en formant des acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique et des matières résineuses.

Les acides le décomposent à froid; avec l'acide nitrique, on obtient de l'acide sulfureux, de l'acide sulfocyanique, de l'acide acétique, de l'acide sulfocyanacétique et de l'acide isosulfocyanacétique fondant vers 128°.

La potasse, la soude et l'ammoniaque le transforment en matières résineuses, noires et incristallisables.

CHAPITRE II.

SULFOCYANALDÉHYDES PROPIONIQUE, ISOBUTYRIQUE, ISOVALÉRIQUE ET ŒNANTHIQUE.

Il est tout à fait inutile de répéter, au sujet de la préparation de chacun de ces corps, ce que je viens de dire pour la sulfocyanaldéhyde acétique.

Le mode opératoire est absolument le même et la difficulté de les obtenir purs peut-être plus grande encore; car, de ces quatre dérivés, un seul, la sulfocyanaldéhyde isobutyrique, m'a fourni des analyses concordantes.

Sulfocyanaldéhyde propionique

$CAzS-CH^2-CH^2CHO.$

Liquide jaune roux, d'une odeur fétide, que je n'ai pu obtenir pur.

Comme son homologue acétique, il est décomposé par la chaleur, et résinifié par les acides minéraux et les bases.

Sulfocyanaldéhyde isobutyrique

$(CH^3)-CH-CAzS-CH-CHO.$

J'ai obtenu ce corps à l'état de pureté en opérant comme pour son homologue, la sulfocyanaldéhyde acétique; il m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0,461
	Acide carbonique	0,7725
	Eau	0,2576
II.	Matière	0,239
	Sulfate de baryum	0,441
III.	Matière	0,692
	Azote	62cc,2
	Température	16°
	Hauteur	758mm

d'où, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	C^5H^7AzSO.
C.....	45,70	»	»	46,51
H.....	6,21	»	»	5,42
Az....	»	»	10,44	10,84
S.....	»	25,35	»	24,80
O.....	»	»	»	12,43
				100,00

Propriétés. — Liquide faiblement coloré en jaune, d'une odeur nauséabonde, décomposable par la chaleur.

Densité à 13°, 1,63.

Les acides minéraux le décomposent à la température ordinaire; avec l'acide nitrique, la réaction est très violente, mais on n'obtient que des produits de décomposition.

Sulfocyanaldéhyde isovalérique

$CAzS-CH-(CH^3)^2-CH-CHO$

et sulfocyanaldéhyde œnanthique

$CAzS-CH^2-(CH^2)^4-CH^2-CHO$.

Je n'ai pu obtenir ces produits à l'état de pureté. Leurs propriétés physiques sont exactement semblables à celles de leurs homologues. Comme eux, ce sont des liquides peu colorés, d'une odeur fétide, décomposables par la chaleur, et inaltérables en présence de l'eau, qui ne les dissout pas.

Ils sont solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

CONCLUSIONS.

En terminant ce Mémoire, je donnerai la liste des composés nouveaux dont j'ai pu réaliser la synthèse, ou que j'ai préparés pour la première fois à l'état de pureté.

En faisant agir un mélange d'iode et d'acide iodique sur les aldéhydes de la série des acides gras, j'ai obtenu :

1° L'iodaldéhyde acétique,
2° L'iodaldéhyde propionique,
3° L'iodaldéhyde isobutyrique,
4° L'iodaldéhyde isovalérique,
5° L'iodaldéhyde œnanthique.

Par l'action de l'aniline sur ces composés, j'ai préparé :

1° L'éthylidène diphényldiamine iodée,
2° La propylidène diphényldiamine iodée,
3° L'amylidène phénylmonamine iodée,
4° L'amylidène diphényldiamine iodée,
5° L'œnanthylidène diphényldiamine iodée.

Par double décomposition entre les mêmes composés et le cyanure d'argent, j'ai pu obtenir :

1° La cyanaldéhyde acétique,
2° La cyanaldéhyde propionique,
3° La cyanaldéhyde isobutyrique,
4° La cyanaldéhyde isovalérique,
5° La cyanaldéhyde œnanthique.

L'action de l'aniline sur ces derniers corps a donné deux combinaisons nouvelles, que j'ai isolées :

1° L'éthylidène diphényldiamine cyanée,
2° La propylidène diphényldiamine cyanée.

Enfin, l'action du sulfocyanure d'argent sur les iodaldéhydes m'a fourni la série correspondante des sulfocyanaldéhydes :

1° La sulfocyanaldéhyde acétique,
2° La sulfocyanaldéhyde propionique,
3° La sulfocyanaldéhyde isobutyrique,
4° La sulfocyanaldéhyde isovalérique,
5° La sulfocyanaldéhyde œnanthique.

Par suite des difficultés que présente la préparation de ces derniers corps et de l'impossibilité où j'ai été de les purifier, je n'ai pu analyser que deux d'entre eux : les sulfocyanaldéhydes acétique et isobutyrique.

RECHERCHES SUR LES CARBURES BIÉTHYLÉNIQUES;

Par M. A. BÉHAL.

Le nombre des carbures biéthyléniques connus est restreint : on ne connaît, comme possédant d'une façon certaine une telle constitution, que l'érythrène et le diallyle.

On pourrait probablement y joindre un corps qui, d'après la formule que lui attribue M. Saytzeff (1), serait le diméthylérythrène

$$(CH^3)^2-C = CH-CH = CH^2,$$

obtenu en traitant par la potasse alcoolique l'éther chlorhydrique du diméthylallylcarbinol

$$C^3H^5-COH = (CH^3)^2,$$

ainsi qu'un octylidène préparé par M. Reformatsky (2) en déshydratant par l'acide sulfurique le diéthylallylcarbinol répondant à la formule

$$CH^2 = CH-CH^2-\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{C}} = CH-CH^3.$$

Ce sont là, à ma connaissance, les seuls carbures biéthyléniques décrits. Comme ils sont encore pour la plu-

(1) Saytzeff, *Liebig's Annal.*, t. CLXXXII, p. 157.
(2) Reformatsky, *Journal de la Soc. chim. russe*, t. XV, p. 518.

part à étudier, je ne développerai que l'histoire de l'hydratation du diallyle avec les résultats que j'ai obtenus.

HYDRATATION DU DIALLYLE.

Le diallyle est un carbure tétratomique, dont la synthèse a été faite par MM. Berthelot et de Luca. Le procédé synthétique est, au reste, le procédé de préparation de ce corps.

On sait qu'on obtient le diallyle par l'action du sodium, de l'alliage d'étain et de sodium, ou de l'argent sur l'iodure d'allyle. Ce mode d'obtention en fixe la formule : l'iodure d'allyle est, en effet, un iodure d'alcool primaire non saturé (possédant une fonction éthylénique).

La soudure de deux groupes allyles engendre le diallyle, carbure biéthylénique à chaîne normale

$$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2.$$

Théoriquement, l'hydratation de ce corps par l'acide sulfurique devrait conduire à un isoglycol [1], chaque fonction éthylénique entrant en jeu séparément pour donner un composé sulfoconjugué décomposable par l'eau avec formation d'un alcool secondaire, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{array}{ccccccccccc}
CH^2 & = & CH & - & CH^2 & - & CH^2 & - & CH & - & CH^2, \\
| & & | & & & & & & | & & | \\
H & & SO^4H & & & & & & SO^4H & & H \\
CH^2 & - & CH & - & CH^2 & - & CH^2 & - & CH & - & CH^2, \\
| & & O & & & & & & O & & | \\
H & & | & & & & & & | & & H \\
 & & H & & & & & & H & &
\end{array}$$

Isoglycol.

L'action de l'acide sulfurique sur le diallyle a été ob-

(1) Le résultat, grâce à une action concomitante, n'est pas tout à fait d'accord avec la théorie.

servée d'abord par MM. Berthelot et de Luca, en 1856 (1). Ces savants remarquèrent que l'acide sulfurique possède la propriété de dissoudre à froid le diallyle sans qu'il se colore fortement, et ils annoncèrent qu'au bout de quelques heures une partie du carbure modifié surnage. M. Schorlemmer (2), en se plaçant dans d'autres conditions qui ne m'ont pas semblé bien définies, trouva que l'acide sulfurique forme des polymères bouillant au-dessus de 200°. Les observations de ces savants avaient été faites en passant et sans entrer dans l'étude des produits. En 1871, M. Jekyll (3) étudia l'action hydratante de l'acide sulfurique sur le diallyle. Les résultats auxquels il est arrivé sont d'accord avec les miens, au moins quant à la partie principale, c'est-à-dire relativement à la formation d'un oxyde d'hexylène, oxyde qu'il identifia avec le corps que Würtz (4) avait obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate secondaire du diallyle et qu'il avait appelé *pseudoxyde d'hexylène*. Voici, du reste, en substance, le travail de M. Jekyll. Ayant constaté que l'action de l'acide sulfurique sur le diallyle est trop énergique, il étend ce dernier de son volume d'huile de paraffine bouillant de 55° à 60° : il traite par l'acide sulfurique, sépare la couche inférieure qui contient la combinaison sulfurique de diallyle et la distille avec de l'eau. La distillation lui donne un liquide d'odeur de menthe, bouillant à 93°, répondant à la formule $C^6H^{12}O$ et qu'il identifie au pseudoxyde d'hexylène de Würtz. Il constate sa solubilité dans l'acide sulfurique. L'oxydation lui donne de l'acide acétique et de l'acide carbonique; l'amalgame de sodium est sans action. L'acide iodhydrique à 100° le transforme en iodure d'hexyle β bouillant à 165°-167°. Il observe en-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVIII, p. 295.
(2) *Liebig's Annal.*, t. CXXXIX, p. 249.
(3) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XV, p. 233.
(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. II, p. 129.

core la production de polymères du diallyle surnageant la solution aqueuse, et il avance que cette dernière ne renferme pas de dérivé sulfoconjugué. Mon travail différant aussi bien par les modes d'obtention que par certains résultats, je crois devoir donner en détail mes expériences.

Le diallyle que j'ai employé distillait de 58° à 60°. L'hydratation est directe et se fait de la façon suivante : le diallyle est ajouté goutte à goutte à l'acide sulfurique refroidi dans la glace et le mélange agité de temps en temps. L'acide sulfurique se colore faiblement, tantôt en rouge soufre doré d'antimoine, tantôt en rouge peroxyde de fer hydraté. La coloration disparaît, du reste, lorsqu'on dilue l'acide avec la glace; cette dernière est ajoutée en quantité nécessaire pour produire un abaissement de température. On neutralise par une base alcaline ou alcalino-terreuse en présence de la glace; on distille alors et l'on sépare la couche surnageante. Celle-ci est formée d'oxyde qui passe entre 92°-95°, point fixe 93°.

Pour avoir un bon rendement, il vaut mieux se servir d'une base donnant avec l'acide sulfurique un sel soluble. Si l'on emploie une base donnant un sel insoluble, on est obligé de filtrer avant de distiller et le précipité retient une certaine quantité d'oxyde, qu'on n'enlève pas facilement par le lavage. La neutralisation a pour effet d'éviter la formation des polymères du diallyle.

Voici le Tableau des différentes opérations avec leurs résultats :

Poids du diallyle.	Poids de SO^4H^2.	Durée de l'action de SO^4H^2.	Neutralisation par	Poids d'oxyde obtenu.	Rendement pour 100.
20	43	1^h	$CaOCO^2$	7,80	32
23	53	24^h	$CaOCO^2$	10,20	36,3
15	35	45^m	KOH	13	71,42
22	55	45^m	$BaO, 9H^2O$	»	»
30	80	45^m	KOH	21	57,4

Dans tous les cas, j'ai observé la formation d'un acide sulfoconjugué. Dans la première expérience, après neutralisation par le carbonate de chaux pur, j'ai concentré la solution aqueuse après distillation, puis je l'ai traitée par 2^{vol} d'alcool; le liquide, filtré et distillé, ne précipite plus, après concentration par addition d'alcool, mais précipite par l'oxalate et le carbonate d'ammoniaque.

J'ai, d'ailleurs, isolé les sels sulfoconjugués de chaux, de baryte et de potasse.

Dans ces deux derniers cas, on a fait passer, avant la concentration, un courant d'acide carbonique pour neutraliser l'alcali ajouté en excès; on a fait ensuite subir une série de traitements à l'alcool et à l'eau.

Le sel de chaux a donné à l'analyse

Substance	0,3860
$CaSO^4$, formé par calcination en présence de SO^4H^2	0,1245

ce qui représente

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^{11}SO^4)^2Ca$.
$CaSO^4$ pour 100	33,54	34,17

Le sel barytique, séché à 100°, a bruni légèrement et donné

Substance	0,8953
Sulfate de baryte par calcination avec SO^4H^2	0,4350

soit

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^{11}SO^4)^2Ba$.
$BaSO^4$ pour 100	48,50	47,07

Le chiffre un peu trop fort s'explique par l'altération que le dérivé sulfoconjugué a subie à 100°.

Ces trois sels sont extrêmement solubles dans l'eau et, partant, cristallisent difficilement, surtout le sel de potasse.

Cet acide sulfoconjugué ou ses sels ne sont plus décomposables par l'eau pour donner l'oxyde d'hexylène [1].

Dans une opération, après traitement à l'eau de la solution sulfurique du carbure, au lieu de distiller en présence de cette dernière, j'ai décanté la couche surnageante; la distillation ne m'a donné que très peu d'oxyde et il est resté un liquide fortement coloré et visqueux. Distillé dans le vide, ce liquide ne m'a pas montré de point fixe; l'analyse du liquide, passant avant 160°, indique la présence d'un corps oxygéné :

Substance......	0,2492	»	»
CO^2...........	0,7556	C pour 100.....	82,69
H^2O...........	0,2615	H »	11,65

Ces chiffres ne correspondent à aucune des formules possibles. Nous avons probablement affaire à un mélange. Il est resté dans le ballon une matière solide jaune.

Une particularité assez singulière se manifeste dans la distillation de la solution sulfurique en présence de l'eau. Si l'on neutralise la liqueur, ou si on la rend légèrement alcaline, après quelque temps d'ébullition, la solution devient acide. Ce qui montre, ou que le liquide surnageant a entraîné de l'acide sulfurique, ou, ce qui est infiniment plus probable, qu'il existe un composé sulfoconjugué tout formé décomposable par l'eau.

L'oxyde que j'ai obtenu en assez grande quantité m'a

---

(1) Il est possible que ces composés soient analogues aux iséthoniates et répondent à la formule

$$\underset{\text{OH}}{\text{CH}^2}-\underset{\text{SO}^3\text{M}}{\text{CH}}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2.$$

permis d'étudier quelques-unes de ses réactions fondamentales, et, chose curieuse, elles sont en désaccord avec celles des corps analogues trouvés jusqu'ici. Il bout à 93° et est soluble dans environ 15 parties d'eau à la température ordinaire. Laissé en contact à froid pendant deux mois avec le bisulfite de soude saturé, il n'a pas donné la moindre trace de combinaison.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine (5^{gr}), mélangé en solution alcoolique avec l'oxyde (5^{gr}) et décomposé par le bicarbonate de soude (5^{gr}), ne s'est pas combiné après vingt-quatre heures d'ébullition. Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal, ni en solution alcoolique ni en solution aqueuse. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il s'échauffe, mais sans s'y combiner; pour provoquer la combinaison, il faut chauffer en tube scellé à 140°-150°; dans ces conditions, avec un excès d'acide chlorhydrique, j'ai obtenu la dichlorhydrine passant entre 170° et 180° [1].

Le chlorure de magnésium n'est pas précipité par ce corps. Dans une première expérience, on l'a chauffé à 150°, pendant douze heures, en tube scellé, avec une solution d'oxyde dans l'alcool étendu. Dans une seconde expérience, on a chauffé l'oxyde en présence d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium, pendant douze heures, à 180°. Dans cette même expérience, l'oxyde surnageant, la couche aqueuse avait légèrement jauni, mais il n'y avait pas de précipité.

Le perchlorure de phosphore n'a pas donné de produit défini. 10^{gr} d'oxyde ont été ajoutés goutte à goutte à 21^{gr} de PCl^5 refroidi dans la glace. Dès le début de la réaction, il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique et, à la fin de l'opération, la quantité de cet acide mis en liberté était con-

---

[1] Würtz a obtenu cette même chlorhydrine en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'oxyde résultant de l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate de diallyle.

sidérable. Le mélange, traité par de la glace, a laissé une masse visqueuse noire qui, rassemblée avec de la benzine, a été distillée dans le vide; il a passé 2 ou 3 gouttes d'un liquide sentant la dichlorhydrine hexylique; le résidu, repris par la benzine, n'a rien laissé cristalliser. Il y a probablement déshydratation et, en même temps, condensation du carbure formé.

L'action du brome est complexe et son étude a présenté de grandes difficultés. Le brome est absorbé avec une très grande énergie, mais la première goutte colore le liquide, de sorte que le terme de la réaction se perçoit difficilement. La combinaison n'est distillable ni à l'air libre, ni dans le vide; elle se décompose par l'eau et par la potasse et ne cristallise pas.

On a mis d'abord 5^{gr} d'oxyde et 8^{gr} de brome (1^{mol} d'oxyde pour 2^{mol} de Br), ce dernier étant ajouté goutte à goutte dans l'oxyde refroidi par la glace. A la fin de l'opération, il se dégage un peu d'acide bromhydrique. Le liquide est couleur du sirop de grenadine et de consistance sirupeuse; il ne s'est pas solidifié après être resté une heure dans un mélange de glace et de sel. Le froid produit par l'évaporation du chlorure de méthyle n'a pas déterminé davantage la cristallisation, mais le liquide est devenu extrêmement visqueux.

On a essayé d'en distiller une portion à l'air libre; il s'est dégagé de l'acide bromhydrique; la masse a bruni fortement et la distillation a donné quelques gouttes d'un liquide présentant les caractères de l'oxyde d'hexylène. Dans le vide, la distillation a donné les mêmes résultats.

Une seconde opération ayant été faite de la même façon, le produit, mis en présence du mercure, a réagi à froid et s'est coloré fortement; on a chauffé alors à 100° en tubes scellés. La liqueur n'était distillable ni à l'air libre, ni dans le vide; la masse sirupeuse, traitée par dif-

férents solvants, n'a rien laissé cristalliser. Molécules égales de brome et d'oxyde ayant été alors mises en présence, le mélange refroidi ne s'est pas solidifié. Après vingt-quatre heures, le liquide reste coloré en jaune et dégage un peu d'acide bromhydrique. A la distillation, il passe un peu d'oxyde et il se dégage de l'acide bromhydrique; en même temps, la masse brunit fortement.

Une opération étant faite avec un excès de brome, puis le produit lavé à l'eau, le mélange s'échauffe fortement, la liqueur se décolore, l'eau devient fortement acide et il reste une couche plus dense que l'eau [1]. Ce liquide est du bromure d'hexylène, probablement le bromure bisecondaire correspondant au pseudoglycol hexylénique de Würtz.

Dosage du brome par la chaux.

		Bromure d'argent.			Calculé pour $C^6H^{12}Br^2$.
Substance..	0,4370	0,6702	Br pour 100..	65,2	65,57

La solution aqueuse neutralisée réduit fortement le nitrate d'argent ammoniacal.

Neutralisée complètement et distillée, la liqueur possède des propriétés réductrices et ne contient pas de brome. On se trouve donc vraisemblablement en présence d'un corps aldéhydique. La faible quantité de matière ne m'ayant pas permis d'en faire l'étude, je me propose d'y revenir.

L'oxyde, chauffé pendant très longtemps avec l'eau en excès, à des températures variant de 150° à 180°, n'a pas donné de glycol.

Pour démontrer que ce corps correspond à l'anhydride du pseudohexylglycol de Würtz, j'ai essayé de déshydrater ce pseudohexylglycol par l'acide sulfurique, en me plaçant

[1] La potasse aqueuse produit le même résultat.

dans les conditions mêmes de la formation de l'oxyde d'hexylène, au moyen du diallyle.

A cet effet, 5gr de pseudoglycol hexylique ont été ajoutés goutte à goutte à de l'acide sulfurique ordinaire refroidi par la glace. Il y a solution complète et la coloration est la même que celle obtenue dans l'action de l'acide sulfurique sur le diallyle. La solution sulfurique est traitée par de la glace, puis neutralisée par de la potasse, en évitant toute élévation de température. Il surnage alors un liquide faiblement coloré. A la distillation, il passe, dans les premiers temps, un liquide d'odeur analogue à celle de l'oxyde; le liquide décanté est soluble dans l'acide sulfurique, sans coloration bien sensible. La solution est neutralisée et redistillée. Le liquide passé à la distillation ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal; chauffé pendant six heures à 180°, en tube scellé, avec une solution de chlorure de magnésium, il n'a pas donné de précipité.

La solution aqueuse blanchit lorsqu'on la chauffe, propriété que possède la solution d'oxyde d'hexylène et qui est due à la différence de solubilité à froid ou à chaud. Ces différentes réactions me paraissent suffisantes pour identifier ces deux corps.

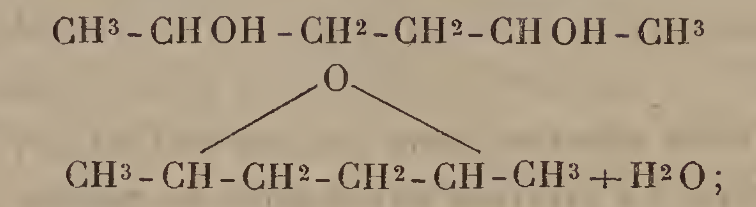
En résumé, l'hydratation du diallyle au moyen de l'acide sulfurique donne naissance :

1° A un oxyde dérivé par déshydratation de l'isohexylglycol (diméthylbutylglycol), corps identique à celui que Würtz a nommé *pseudoxyde d'hexylène* et qu'il obtenait par l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate de diallyle

$$CH^3-CHI-CH^2-CH^2-CHI-CH^3.$$

Dans l'action de l'acide sulfurique, il est vraisemblable qu'il se forme d'abord l'isohexylglycol qui est déshydraté en engendrant l'oxyde. Cette façon de voir est appuyée par la

déshydratation directe du glycol et exprimée par la réaction suivante



2° A un acide sulfoconjugué ne renfermant qu'une seule molécule d'acide sulfurique pour deux fonctions éthyléniques et dont les sels ne sont plus décomposables par l'eau;

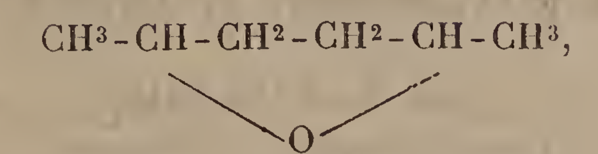
3° A des polymères du diallyle qui, dans mes expériences, ont été peu abondants; à tel point que je n'ai pu en recueillir suffisamment pour prendre une température d'ébullition.

L'oxyde qui prend naissance dans la réaction semble s'écarter complètement des oxydes connus jusqu'ici. M. Eltekoff, dans un travail récent ([1]), a montré que tous les oxydes dérivés des éthylènes se combinent avec l'eau pour régénérer le glycol; que la faculté d'hydratation décroît à mesure que le poids moléculaire augmente; que les oxydes dérivés des pseudoglycols, c'est-à-dire possédant soit un, soit deux carbones tertiaires, se combinent beaucoup plus facilement avec l'eau que les oxydes dérivés des isoglycols, et ces derniers plus facilement que ceux dérivés des glycols primaires. Mais tous les oxydes qu'il cité se combinent à l'eau à une température variant entre la température ordinaire et 100°, dans un temps plus ou moins long.

Le pseudoxyde d'hexylène, au contraire, ne réagit pas sur l'eau dans ces conditions, quoique dérivant d'un isoglycol.

([1]) *Journal de la Société chimique et physique russe*, 1882, p. 355.

En considérant sa formule,



il est facile de voir que cette propriété tient probablement à ce que les deux groupes alcooliques d'où dérive cet oxyde sont séparés par deux atomes de carbone, et, chose remarquable, tandis qu'*a priori* on eût pu croire que chacun des groupes éthyléniques dans le diallyle, étant séparé de son voisin par deux carbones, aurait dû s'isoler, agir pour son propre compte, si je puis m'exprimer ainsi, et n'avoir pas de relations avec le carbone voisin, on assiste à ce fait bizarre qu'une tendance prononcée à s'unir paraît exister entre ces groupes. Ici, en effet, l'oxyde est beaucoup plus stable que le glycol générateur, la liaison entre les groupes éthyléniques étant faite par un atome d'oxygène.

On comprendra assez facilement ces faits en considérant que les atomes de carbone, renfermant l'oxhydryle dans le pseudohexylglycol, sont dans la position γ (1), position extrêmement propre à fournir des anhydrides. Si l'on considère, en effet, les corps bi-acides ou acides-alcools dans lesquels un des groupes occupe cette position par rapport à l'autre, on obtient très facilement des anhydrides; tels sont les cas de l'acide succinique, de l'acide phtalique, et enfin de la classe de composés que l'on désigne sous le nom de *lactones*. Il conviendra désormais d'y ranger les corps bi-alcooliques qui remplissent les mêmes conditions.

---

(1) M. Henry a remarqué dans l'oxyde la position des lactones et le considère plutôt comme un éther mixte (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 1883).

SUR LE DÉVELOPPEMENT DU GRAIN DE BLÉ;

PAR M. BALLAND,
Pharmacien-major de l'Armée.

Les recherches dont je vais exposer les résultats aussi sommairement que possible ont été faites sur des produits retirés de quatre champs différents, trois à proximité d'Amiens et le quatrième dans les environs de Pont-de-Vaux (Ain). Les épis d'Amiens, suivant qu'ils étaient cueillis le matin ou le soir, étaient examinés le jour même ou le lendemain matin; ceux de Pont-de-Vaux, apportés par la poste dans des boîtes bien closes, étaient analysés vingt-quatre à trente heures après la récolte.

Pendant toute la durée des expériences du 16 juin au 2 août 1887, il y a eu très peu de pluie. Dans la Somme, $0^m,009$ en six fois, dont $0^m,004$ le 28 juillet [1]; dans l'Ain, quelques pluies d'orage, la plus forte le 26 juin.

Dès l'apparition du grain, j'ai noté les variations successives qu'il a éprouvées dans son poids et dans ses divers principes.

Les quatre champs d'expérience sont représentés par A, B, C, D.

A. *Blé de Bergues.* — Le 17 juin les épis commencent à s'ouvrir, le 23 le grain se forme, le 2 juillet le grain très mou est à peu près formé, le 13 il commence à jaunir; récolte le 1er août. 50 épis donnent une moyenne de 40 grains; le plus gros en a 52, le plus petit 29. Bonne récolte.

B. *Blé Chérif.* — Le 17 juin l'épi est en fleurs, le 23 le grain apparaît à peine, il est incomplet le 4 juillet; récolte le 1er août. La moyenne est de 50 grains par épi; le plus gros en a 78, le

---

(1) En 1886, durant la même période, il est tombé à Amiens $0^m,071$ d'eau.

plus petit 34. Rendement au-dessous de la moyenne; grains maigres.

C. *Blé de Picardie.* — Le 20 juin beaucoup d'épis fermés, quelques-uns en fleurs, le 28 grains en formation, le 8 juillet grains généralement formés, très mous; récolte le 2 août. Moyenne des grains pour 50 épis, 45; le plus gros 59, le plus petit 34. Grains maigres; faible rendement.

D. *Blé de Bresse.* — Le 19 juin, grains en formation. Le 23, grains formés. Récolte le 18 juillet. Moyenne des grains par épi, 35; le plus gros 49, le plus petit 28. Bonne récolte.

POIDS DES ÉPIS ET DES GRAINS.

Il est impossible de représenter le poids des épis par une moyenne rigoureuse, car les grains sont en nombre très variable. Le poids moyen des grains est également approximatif, leur grosseur, même à la maturité, étant loin d'être uniforme. La première colonne donne le poids moyen de l'épi d'après cinquante épis cueillis au hasard et coupés immédiatement au-dessus du nœud supérieur. Dans les autres colonnes, on a le poids des grains et le rapport de ces grains à l'épi entier : la moyenne a été prise seulement sur dix épis afin d'éviter des pertes d'eau, car la décortication des premiers grains est longue. D'ailleurs, pour permettre de mieux apprécier la valeur des résultats, on a inscrit à côté le poids moyen de ces dix épis avec la moyenne des grains par épi.

Dates des prises.	Poids moyen de l'épi d'après 50 épis.	Poids moyen de l'épi d'après 10 épis.	Poids moyen de 100 grains.	Moyenne des grains par épi.	100gr d'épi renferment	
					Grains.	Autres parties.
	gr	gr	gr		gr	gr
A. 23 juin, matin...	1,37	1,44	1,38	44	42,4	57,6
2 juillet, soir....	1,80	1,84	2,99	40	65,4	34,6
13 juillet, matin.	3,03	3,38	6,06	44	79,7	20,3
23 juillet, matin.	2,56	2,52	6,10	34	82,6	17,4
1er août.........	1,94	2,26	4,55	40	79,7	20,3

Dates des prises.	Poids moyen de l'épi d'après 50 épis.	Poids moyen de l'épi d'après 10 épis.	Poids moyen de 100 grains.	Moyenne des grains par épi.	100gr d'épi renferment Grains.	Autres parties.
B. 23 juin, matin...	1,57	»	»	»	»	»
4 juillet, matin..	2,73	2,71	3,52	49	64 »	36 »
13 juillet, matin.	4,05	4,58	5,46	65	76,3	23,7
23 juillet, matin.	3,03	3,23	6,01	44	82,6	17,4
1er août.........	1,93	1,90	3,67	42	79,9	21,1
C. 20 juin, matin...	1,47	»	»	»	»	»
28 juin, soir.....	1,62	1,73	0,87	50	25,3	74,7
8 juillet, matin..	2,48	2,59	3,42	51	68,8	31,2
21 juillet, matin.	2,46	2,27	4,20	43	79,2	20,8
2 août..........	1,90	1,92	3,84	40	80,2	19,8
D. 19 juin..........	1,01	0,97	1,30	34	44,9	55,1
23 juin..........	1,45	1,64	2,60	38	59,8	40,2
3 juillet.........	2,31	2,56	5,18	38	76,4	23,6
13 juillet........	2,58	2,58	6,60	32	81,7	18,3
18 juillet........	1,95	1,95	4,98	32	80 »	20 »

Cet exposé montre que le poids de l'épi s'élève rapidement pour atteindre son maximum dans les trente jours qui suivent la floraison; il diminue ensuite progressivement pendant les quinze jours qui précèdent la récolte. Le grain suit la même évolution, mais il n'atteint son maximum de poids que quelques jours plus tard. Inversement, les autres parties de l'épi (rachis et balle) vont en diminuant jusqu'au moment où le grain atteint son maximum; elles sont alors aux grains, à peu près, dans le rapport de 1 à 4. Ce rapport varie peu jusqu'à la maturité complète.

Pendant que s'accomplissent ces transformations extérieures, voyons ce qui se passe à l'intérieur.

EAU.

La dessiccation a été faite à l'étuve de Coulier en chauffant progressivement et en maintenant une température de 100° à 105° pendant six heures.

On a opéré simultanément sur deux épis entiers et sur les grains et les enveloppes ([1]) séparés de deux autres épis.

Dates des prises.	100gr épis contiennent		100gr grains contiennent		100gr enveloppes contiennent	
	Eau.	Matières sèches.	Eau.	Matières sèches.	Eau.	Matières sèches.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
A. 23 juin	62,4	37,6	73,4	26,6	53,7	46,3
2 juillet....	59,1	40,9	67,8	32,2	42,3	57,7
13 juillet...	46,4	53,6	46,5	53,5	40,6	59,4
23 juillet...	31,6	68,4	34,9	65,1	26,5	73,5
1er août....	10,8	89,2	11,3	88,7	9,1	90,
B. 23 juin.....	62,6	37,4	»	»	»	»
4 juillet....	63,8	36,2	69,9	30,1	51,7	48,3
13 juillet...	53,4	46,6	55,8	44,2	47,8	52,2
23 juillet...	37,2	62,8	38,2	61,8	28,5	71,5
1er août....	11 »	89 »	11,8	88,2	9,5	90,5
C. 20 juin.....	65,2	34,8	»	»	»	»
28 juin.....	59,9	40,1	79,3	20,7	55,3	44,7
8 juillet....	51,8	48,2	52,9	47,1	43,7	56,3
21 juillet...	42 »	58 »	44,9	55,1	36,6	63,4
2 août.....	12,2	87,8	13,5	86,5	8,8	91,2
D. 23 juin.....	57,3	42,7	63 »	37 »	51,6	48,4
3 juillet....	48,5	51,5	50,2	49,8	42,9	57,1
13 juillet...	34 »	66 »	36,5	63,5	22,7	77,3
18 juillet...	12 »	88 »	12,9	87,1	8,8	91,2

Observations. — I. Ces résultats étant acquis, si nous ramenons, par le calcul, le poids des grains et des épis donnés précédemment, de l'état vif à l'état sec, c'est-à-dire de l'état normal à l'état de siccité complète, nous voyons que l'épi et le grain, huit à dix jours avant l'époque habituelle de la moisson, ne gagnent plus de matières fixes. En effet, nous avons :

([1]) Comprenant le rachis et la balle, c'est-à-dire toutes les parties de l'épi autres que le grain.

	Poids moyen de l'épi		Poids moyen de 100 grains	
	vif.	sec.	vif.	sec.
	gr	gr	gr	gr
A. 23 juin........	1,37	0,51	1,38	0,37
2 juillet.......	1,80	0,73	2,99	0,96
13 juillet......	3,03	1,62	6,06	3,26
23 juillet......	2,58	1,75	6,10	3,97
1er août........	1,94	1,73	4,55	4,03
B. 23 juin........	1,57	0,59	»	»
4 juillet.......	2,73	0,99	3,52	1,06
13 juillet......	4,05	1,89	5,46	2,41
23 juillet......	3,03	1,90	6,01	3,71
1er août........	1,93	1,70	3,67	3,24
C. 20 juin........	1,47	0,51	»	»
28 juin........	1,62	0,65	0,87	0,18
8 juillet.......	2,48	1,20	3,42	1,61
21 juillet......	2,46	1,43	4,20	2,31
2 août.........	1,90	1,67	3,84	3,32
D. 23 juin........	1,45	0,61	2,60	0,96
3 juillet.......	2,31	1,19	5,18	2,58
13 juillet......	2,58	1,70	6,60	4,19
18 juillet......	1,95	1,71	4,98	4,33

II. L'épi et les grains avant la maturité perdent très facilement l'excès d'eau qu'ils renferment.

De jeunes grains et de jeunes épis, abandonnés pendant deux heures, à l'air libre, perdent 8 pour 100; au bout de quelques jours, ils ne retiennent plus que 14 à 15 pour 100 d'eau.

Des épis cueillis huit jours avant la récolte perdent, en trois jours, 25 pour 100. Même perte pour les grains préalablement séparés de l'épi. Les épis et les grains contiennent alors 11 à 13 pour 100 d'eau, c'est-à-dire la même quantité qu'à la maturité complète. On sait, d'ailleurs, que les blés récoltés par un temps pluvieux ne retiennent pas plus d'eau que les blés récoltés par un temps sec.

La perte d'eau, dans le grain, s'effectue par toute sa

surface. Des grains gorgés d'eau dont le hile a été bouché avec soin ont perdu, dans un temps donné, presque autant que les grains dont le hile est resté ouvert.

Voici quelques chiffres à ce sujet :

Sur des lames de verre enduites d'une mince couche de mastic ordinaire des vitriers, on a fixé des grains, de manière que le hile plongeât entièrement dans le mastic, puis on a placé ces préparations dans une terrine contenant de l'eau, à la température ordinaire. Après six heures, le poids des grains a augmenté de 9,1 pour 100, et après vingt-quatre heures, de 18,7 pour 100.

Les mêmes expériences, entreprises comparativement avec des grains fixés par la pointe opposée au hile, ont donné, après six heures, une augmentation de 16,3 pour 100, et, après vingt-quatre heures, 31,9 pour 100.

Les grains plongés directement dans l'eau ont donné 19,3 et 33,5 pour 100.

Inversement, des grains ayant séjourné dans l'eau pendant vingt-quatre heures ont été partagés en trois lots et exposés en même temps à l'air libre, à l'abri du soleil.

Pour le premier, les grains ont été fixés dans le mastic, de façon à empêcher toute communication du hile avec l'air; pour le second, les grains ont été fixés de manière à ménager cette communication; pour le troisième, les grains n'ont subi aucune manipulation.

La perte a été :

	Après 6 heures, pour 100.	Après 24 heures, pour 100.
1er lot................	13,6	20,7
2e lot................	16,4	23,5
3e lot................	17,6	26,8

III. Le rachis est à la balle dans un rapport qui oscille entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{4}$.

IV. Lorsque le grain vient d'atteindre son maximum de poids, il y a moins d'eau dans le rachis que dans la balle. L'écart, qui est alors de 7 à 8 pour 100, a disparu à la maturité.

V. Les matières desséchées perdent, par la chaleur de l'étuve, leur coloration verte et prennent la teinte jaune des épis mûrs.

Conclusions. — 1. L'eau va en diminuant progressivement dans le grain de blé depuis son apparition jusqu'à sa maturité : elle descend de 80 à 12 pour 100 ([3]).

2. Dans les autres parties de l'épi, elle tombe de 56 à 9 pour 100.

3. Vers le trentième jour, après la floraison, il y a un moment où l'épi et le grain renferment la moitié de leur poids d'eau.

4. Dès que le grain a atteint son maximum de poids, c'est-à-dire vers le trente-cinquième jour après la floraison, il ne reçoit presque plus de matières assimilables de l'épi et perd de l'eau.

CENDRES.

Les cendres ont été obtenues par l'incinération des produits ayant servi aux dosages de l'eau. Ces produits ont été préalablement broyés au mortier.

([1]) Il y a loin de là aux faibles écarts signalés par M. Reiset [*Mém. sur la valeur des grains alimentaires* (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIX)]. Dans ses expériences, le grain de blé ne renferme que 17,41 pour 100 d'eau, le 15 juillet; 16,94 le 21 et 16,54 à la récolte. Nous avons vu plus haut avec quelle étonnante rapidité les grains se dessèchent à l'air libre : le dosage de l'eau a dû être fait, sans doute, plusieurs jours après la coupe de l'épi.

	Pour 100gr					
	d'épis		de grains		d'enveloppes	
	à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
A. 23 juin	1,71	4,54	0,00	0,00	0,00	0,00
2 juillet	2,13	5,21	0,63	1,95	5,13	8,89
13 juillet	1,90	3,91	1,09	2,03	4,91	8,26
1er août.......	2,86	3,20	1,85	2,08	7,11	7,82
B. 23 juin	1,23	3,28	»	»	»	»
4 juillet.......	1,49	4,11	0,71	2,35	3,12	6,45
1er août.......	2,55	2,86	1,39	1,57	5,81	6,41
C. 20 juin	0,80	2,29	»	»	»	»
28 juin	1,04	2,59	0,64	3,09	1,16	2,59
8 juillet	1,77	3,67	1,31	2,78	2,58	4,58
21 juillet	2,04	3,51	1,42	2,57	4,78	7,54
2 août........	2,67	3,04	1,93	2,23	5,48	6,00
D. 23 juin.......	1,93	4,51	0,72	1,94	3,26	6,73
3 juillet	2,46	4,77	1,04	2,08	6,88	12,04
13 juillet	2,79	4,23	1,40	2,20	8,33	10,77
18 juillet	»	»	1,72	1,98	9,37	10,27

Observations. — I. En rapprochant ces résultats du poids moyen des grains et des épis exposé plus haut, on voit que longtemps avant la récolte tout apport de matières minérales cesse dans l'épi d'abord, puis dans le grain.

II. Pendant que l'épi est peu avancé, l'incinération est assez rapide, mais, par la suite, elle devient fort longue et les cendres sont moins blanches.

III. La proportion des cendres aux différentes époques a toujours été moins élevée dans le rachis que dans la balle. Il n'y a pas de relations bien établies. Ainsi on a trouvé pour 100 parties de matière à l'état sec :

	Balle.	Rachis.
A. 1er août	7,94	4,50
C. 8 juillet	5,29	1,81
1er août	6,38	2,77
D. 13 juillet	11,10	3,33

IV. Les cendres provenant du grain contiennent peu de silice et beaucoup de phosphates; celles des autres parties de l'épi contiennent, au contraire, peu de phosphates et beaucoup de silice (45 à 50 pour 100). Il y a donc sélection pendant le passage de l'épi au grain.

Conclusions. — 1. Le poids des substances minérales fournies par le grain est en rapport constant avec le poids des matières fixes. Elles suivent le développement du grain. La proportion dans les différents blés est peu variable; elle se rapproche de 2 pour 100.

2. Il n'en est plus de même dans les autres parties de l'épi. Les matières minérales vont en augmentant au début, puis elles diminuent sensiblement en passant des parties voisines du grain au grain lui-même. Elles sont en proportions bien différentes (3 à 12 pour 100), suivant le degré de maturité de l'épi, la variété du blé, la nature du sol, des engrais, etc. Leur composition aussi n'est plus la même : d'un côté, la silice domine et, de l'autre, l'acide phosphorique.

MATIÈRES GRASSES.

On a opéré pour les matières grasses comme on l'a fait pour l'eau, c'est-à-dire qu'au lieu de prendre, par exemple, 5gr d'enveloppes (rachis et balle), ou de grains retirés d'un nombre variable d'épis, on n'a pris que les grains et les enveloppes de trois épis. Les produits ont été séchés à l'étuve, à une température inférieure à 100°, puis désagrégés au mortier et épuisés par l'éther, suivant les indications contenues dans mes recherches sur les farines [1].

(1) *Mémoires sur les blés germés, les farines et la panification*

	Pour 100gr				
	d'épis	de grains		d'enveloppes	
	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.
	gr	gr	gr	gr	gr
A. 13 juillet......	2,06	1,19	2,22	0,85	1,43
23 juillet......	1,56	1,01	1,56	1,19	1,61
1er août........	1,86	1,83	2,06	0,32	0,35
B. 4 juillet.......	1,17	0,27	0,89	0,72	1,49
13 juillet......	2,58	1,29	2,69	0,86	1,64
23 juillet......	1,71	1,00	1,61	1,49	2,08
1er août........	1,59	1,75	1,98	0,43	0,47
C. 8 juillet.......	1,67	0,69	1,46	0,99	1,75
21 juillet......	1,96	1,03	1,86	1,46	2,30
2 août.........	1,42	1,44	1,66	0,46	0,50
D. 3 juillet.......	»	1,25	2,51	0,78	1,36
13 juillet......	2,21	1,05	1,65	1,11	1,43
18 juillet......	1,61	1,31	1,50	0,65	0,71

Observations. — I. Si le dosage des matières grasses dans les farines peut se faire avec avantage, comme je l'ai indiqué autrefois, sans dessiccation préalable, il n'en est pas de même pour des produits contenant plus de 15 pour 100 d'eau. L'éther dilué par l'eau de végétation entraîne d'autres principes que les matières grasses et les résultats sont incertains.

II. Au début, les matières grasses sont teintées par la chlorophylle et ont une odeur herbacée : cette odeur et la teinte verte disparaissent peu à peu avec la maturité. Les matières grasses contenues dans le grain sont toujours plus aromatiques que celles des autres parties de l'épi, qui présentent une odeur vive et pénétrante.

III. Toutes ces matières tachent fortement le papier, et la tache est aussi persistante que celle que l'on obtient avec l'huile d'olive essayée comparativement.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 5e série, t. VII, VIII, X, XI, XII; 1883-1885).

IV. Elles existent dans la tige en proportion moins élevée que dans l'épi, où elles vont se déverser.

V. Contrairement aux expériences de M. Peligot [1], publiées en 1849, j'ai toujours pu retirer le gluten des blés épuisés par l'éther. L'éther doit être entièrement chassé et ne contenir aucune trace d'acide acétique, qui suffisent pour rendre le gluten filant et l'empêcher de se rassembler.

VI. Dans l'épi coupé avant la maturité, les matières grasses vont en diminuant vers un minimum qui, pour les grains, se rapproche assez du poids trouvé dans les blés récoltés depuis longtemps. Il y a transformation. Dans les autres parties de l'épi, la diminution peut s'expliquer par le passage des matières grasses dans le grain après la coupe de l'épi. Ainsi, des épis coupés aux dates suivantes ont donné quelques jours plus tard, alors qu'après dessiccation à l'air ils ne contenaient plus que 10 à 15 pour 100 d'eau :

		Pour 100gr de grains anhydres		Pour 100gr d'enveloppes anhydres	
		De suite.	Plus tard.	De suite.	Plus tard.
		gr	gr	gr	gr
B.	13 juillet..	2,69	1,82	1,64	1,32
	23 juillet..	1,61	1,54	2,08	1,13
	1er août...	1,98	1,50	0,47	0,49
C.	8 juillet...	1,46	0,57	1,75	0,65
	21 juillet..	1,86	1,43	»	»
	2 août....	1,66	1,45	0,50	0,50
D.	3 juillet...	2,51	1,39	1,36	0,98
	13 juillet..	1,65	1,52	1,43	0,75
	18 juillet..	1,50	1,50	0,71	0,71

Conclusions. — 1. Les matières grasses sont en assez faible quantité dans l'épi.

---

(1) *Sur la composition du blé* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 23.)

2. Dans le grain, elles restent en rapport à peu près constant avec le poids des matières fixes, elles vont, au contraire, en disparaissant dans les autres parties de l'épi. Elles passent toutes formées de celles-ci dans le grain où elles éprouvent une transformation partielle. Dans le grain à maturité, elles n'atteignent pas 2 pour 100.

LIGNEUX.

On a opéré sur les produits provenant du dosage des matières grasses. La matière a été chauffée dans une capsule avec 50^{cc} à 100^{cc} d'acide chlorhydrique à 5 pour 100 (suivant le volume de la matière soumise à l'analyse). On a maintenu l'ébullition pendant quinze à vingt minutes, en s'assurant en particulier pour les grains que tout l'amidon est bien transformé. On a jeté sur un filtre sans plis, et le résidu humide, détaché avec soin, a été traité comme précédemment par 50^{cc} ou 100^{cc} d'une solution de potasse à 10 pour 100, chauffé à l'ébullition pendant quinze à vingt minutes et jeté sur filtre. On a lavé à l'eau bouillante de façon à entraîner toute trace d'alcali, et le ligneux enlevé avec soin a été séché et pesé.

	Pour 100gr d'épis à l'état sec.	Pour 100gr de grains		Pour 100gr d'enveloppes	
		à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.
	gr	gr	gr	gr	gr
A. 17 juin..	30 »	»	»	»	»
2 juillet..	16,57	1,07	3,32	18,93	32,8
13 juillet.	9,14	1,32	2,46	20 »	33,6
23 juillet.	7,03	1,09	1,67	22,43	30,5
1er août..	9,36	2,14	2,41	32,78	36,1
B. 13 juillet.	12,24	1,21	2,74	20,51	39,2
23 juillet.	8,22	2,29	2,70	24,73	34,6
1er août..	11,29	1,90	2,15	35,12	38,8

	Pour 100gr d'épis à l'état sec.	Pour 100gr de grains		Pour 100gr d'enveloppe.	
		à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.
C. 20 juin...	27 »	»	»	»	»
28 juin...	21,89	1,71	8,26	11,01	24,6
8 juillet..	14,81	2,50	5,30	16,94	30,1
21 juillet.	7,41	1,80	3,27	24 »	37,8
2 août...	8,06	1,64	1,89	29,75	32,6
D. 23 juin...	26,70	4,20	11,35	22,79	47,0
3 juillet..	12,67	1,20	2,41	17,40	30,4
13 juillet.	9,35	1,42	2,23	27,44	30,1

Conclusions. — 1. Dans le grain, à ses débuts, le ligneux est en plus forte proportion que dans le grain à maturité. On sait, en effet, que presque tout le ligneux du grain se trouve dans le périsperme qui se forme le premier et doit emmagasiner le gluten et l'amidon. Il en résulte que les grains maigres sont les plus riches en ligneux et que plus il y a de gluten et d'amidon, plus la proportion de ligneux baisse.

2. Dans les autres parties de l'épi, le poids du ligneux varie peu. Il apparaît comme un produit stable qui se formerait à l'origine.

Dans le grain à maturité, il atteint à peine 2 pour 100; dans les autres parties de l'épi (rachis et balle), il atteint en moyenne 30 pour 100.

ACIDITÉ.

L'acidité est représentée en acide sulfurique monohydraté (SO^3HO). Les produits à l'état vif, prélevés comme il est dit pour l'eau, ont été mis dans de petits flacons à large ouverture, bouchés à l'émeri, désagrégés autant que possible, à l'aide de fines pincettes et laissés en contact pendant au moins vingt-quatre heures avec un volume

déterminé d'alcool à 90°. L'acidité de la solution alcoolique a été prise avec une solution titrée de soude en se servant comme témoin du papier de curcuma récemment préparé (¹).

	Pour 100gr d'épis à l'état sec.	Pour 100gr de grains à l'état normal.	Pour 100gr de grains à l'état sec.	Pour 100gr d'enveloppes à l'état normal.	Pour 100gr d'enveloppes à l'état sec.
	gr	gr	gr	gr	gr
A. 17 juin..	0,218	»	»	»	»
2 juillet..	0,099	0,034	0,105	0,054	0,093
13 juillet.	0,039	0,017	0,031	0,043	0,072
1er août..	»	0,016	0,018	»	»
B. 17 juin..	0,179	»	»	»	»
4 juillet..	0,104	0,028	0,093	0,057	0,118
13 juillet.	0,061	0,022	0,049	0,049	0,093
1er août..	»	0,015	0,016	»	»
C. 20 juin...	0,181	»	»	»	»
28 juin..	0,160	0,093	0,449	0,056	0,102
8 juillet..	0,059	0,023	0,048	0,040	0,071
21 juillet.	0,063	0,024	0,043	0,081	0,127
2 août...	0,017	0,012	0,013	0,040	0,043
D. 23 juin..	0,167	0,061	0,164	0,101	0,208
3 juillet..	0,065	0,032	0,064	0,067	0,117
13 juillet.	0,061	0,027	0,042	0,101	0,130
18 juillet.	»	0,012	0,013	»	»

Observations. — I. Dans l'épi coupé avant la maturité, l'acidité va en diminuant dans le grain. Ainsi on a trouvé pour 100gr de grains (calculé à l'état sec) :

	De suite.	Plus tard.
	gr	gr
D. 23 juin	0,164	0,009
3 juillet	0,064	0,019
13 juillet	0,042	0,013
18 juillet	0,012	0,013

(¹) Le mode opératoire a été exposé plus longuement dans mes recherches sur les farines. Le papier de curcuma doit être récent et conservé à l'abri de la lumière, car il perd assez vite son extrême sensibilité et devient moins sûr que le papier de tournesol.

Dans les autres parties de l'épi, elle éprouve peu de changements; il y a donc un lien étroit entre l'acidité et le travail d'élaboration qui s'accomplit dans le grain.

II. Dans la tige en pleine période d'activité, l'acidité est plus élevée que dans l'épi. On a trouvé pour 100gr de produits (calculé à l'état sec) :

B. 4 juillet.

	gr
Tige	0,207
Épi entier	0,104
Rachis et balle	0,118
Grains	0,093

III. Au début, les liqueurs alcooliques dans lesquelles on dose l'acidité sont fortement colorées en vert. Cette coloration disparaît rapidement au soleil sans que l'acidité soit modifiée.

Conclusions. — L'acidité du suc nourricier apporté par la tige va en diminuant dès qu'il a passé de l'épi dans le grain. Elle tombe de 0gr,095 à 0gr,012 pour 100. La diminution se rattache à l'accroissement du gluten et de l'amidon.

MATIÈRES SUCRÉES.

On a traité les grains entiers, à l'état normal, par l'eau à l'ébullition pendant quelques minutes, afin d'éviter la formation de l'empois. On les a broyés au mortier, on a ajouté de l'eau, de façon à avoir, après refroidissement, un volume déterminé; on a agité fréquemment, et après quelques heures de contact on a dosé le sucre à l'aide de la liqueur cupropotassique.

On a fait de même pour les autres parties de l'épi et les épis entiers, en se plaçant d'ailleurs pour les prises d'essais dans les mêmes conditions que précédemment.

	Pour 100gr					
	d'épis		de grains		d'enveloppes	
	à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.	à l'état normal.	à l'état sec.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
A. 17 juin.......	2,38	4,89	0,00	0,00	0,00	0,00
23 juin.......	1,65	4,42	»	»	»	»
2 juillet......	1,40	3,42	2,8	8,69	1,80	3,11
13 juillet.....	1,19	2,22	»	»	1,75	2,94
23 juillet.....	1,09	1,59	»	»	»	»
1er août.......	Traces.	Traces.	»	»	»	»
B. 17 juin.......	1,80	4,58	»	»	»	»
23 juin.......	1,26	3,36	»	»	»	»
13 juillet.....	1,13	2,42	»	»	»	»
23 juillet.....	0,94	1,49	»	»	»	»
1er août.......	Traces.	Traces.	»	»	»	»
C. 16 juin.......	3,37	15,04	»	»	»	»
20 juin.......	3,10	8,90	»	»	»	»
28 juin.......	2,18	5,43	2,09	10,09	2,09	4,67
8 juillet......	2,53	5,24	2,28	4,84	2,90	5,15
21 juillet.....	1,41	2,43	0,67	1,21	1,50	2,36
2 août........	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
D. 19 juin.......	1,74	»	1,58	»	1,81	»
23 juin.......	1,67	3,91	1,73	4,67	1,59	3,29
3 juillet......	0,96	1,85	0,89	1,79	1,23	2,15
13 juillet.....	0,87	1,31	0,80	1,26	1,56	2,01
18 juillet.....	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.

Observations. — I. Des épis, à peine ouverts, où le grain n'existe pas encore, ont été traités par l'eau à l'ébullition. Le liquide filtré a été partagé en deux lots : dans l'un, on a dosé directement le sucre; dans l'autre, le dosage n'a été fait qu'après ébullition, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La quantité de sucre trouvée de part et d'autre est la même : il n'y a donc pas de sucre de canne dans l'épi.

II. En appliquant les mêmes opérations à des épis plus avancés où le grain a fait son apparition, le sucre trouvé après le traitement par l'acide chlorhydrique est en plus

forte proportion. Mais alors il y a de l'amidon : cet amidon, facile à caractériser par la teinture d'iode et le microscope, vient du grain et non des autres parties de l'épi qui en sont dépourvues.

III. Si, au lieu de faire agir l'acide chlorhydrique sur des solutions filtrées, on traite directement l'épi par l'eau acidulée à l'ébullition, la proportion de sucre dans l'épi avec ou sans amidon, c'est-à-dire avant ou après l'apparition du grain, est beaucoup plus considérable. L'amidon seul n'est donc pas transformé en sucre réducteur; une partie du ligneux l'est aussi.

IV. L'eau dans laquelle on a fait bouillir des grains entiers, non mûrs, que l'on a écrasés ensuite pour éviter la formation de l'empois, examinée à plusieurs jours d'intervalle, contient la même quantité de sucre réducteur : les ferments naturels du blé n'agissent pas.

Dans les macérations à l'eau froide, conservées à une température de 20° à 25°, très favorable à l'action des ferments, la quantité de sucre, au contraire, va en augmentant progressivement et finit par disparaître. A un moment donné, il y a même plus de sucre dans cette solution que dans la liqueur qui a été soumise à l'ébullition. Il y a donc formation de sucre aux dépens de l'amidon et le ferment dans les jeunes grains est déjà aussi actif qu'il le sera plus tard dans le grain mûr ([1]).

V. Des épis, cueillis avant maturité, ont été partagés en deux lots : dans l'un on a dosé immédiatement le sucre; dans l'autre, le dosage n'a été fait que quelques jours plus tard, après dessiccation des épis au grand air. Les résultats, ramenés par le calcul à 100^{gr} de matière privée d'eau, ont été les suivants :

([1]) On sait que les grains de blé germent avant d'avoir atteint la moitié de leur dimension normale et qu'ils produisent des plantes aussi vigoureuses que les grains de semence (Van Tieghem, *Botanique*, p. 897. Paris, Savy; 1884).

	Grains		Rachis et balle	
	de suite.	plus tard.	de suite.	plus tard.
	gr		gr	gr
A. 13 juillet....	1,47	Traces.	2,94	3,20
B. 13 juillet....	1,87	Traces.	2,49	2,30
C. 8 juillet	4,84	Traces.	5,15	7,70
D. 25 juin.....	4,67	Traces.	3,29	3,95
4 juillet....	1,79	Traces.	2,15	1,83
13 juillet...	1,26	Traces.	2,01	Traces.

Ainsi le sucre continue à se transformer dans l'épi que l'on vient de couper. Cette transformation s'opère dans le grain.

Dans les autres parties de l'épi (rachis et balle), le sucre varie moins. On pourrait remarquer qu'il augmente sensiblement au moment où l'épi est le plus riche en matière verte, ce qui permettrait peut-être de rattacher cette augmentation du sucre à la transformation que doit éprouver la matière verte en perdant sa couleur pendant la dessiccation. Pour la diminution qui survient plus tard, on peut admettre que le passage du sucre dans le grain a continué après la coupe de l'épi.

VI. Le sucre diminue dans la tige avec la maturité. Il s'y trouve toujours en moindre proportion que dans l'épi où il va s'emmagasiner.

	Calculé pour 100gr	
	tiges sèches.	épis secs.
	gr	gr
A. 13 juillet..............	1,38	2,22
B. 4 juillet................	2,21	5,11
23 juillet..............	0,80	1,49
C. 8 juillet...............	2,84	5,24
21 juillet..............	1,94	2,43

Conclusions. — C'est au début que les matières sucrées sont en plus forte proportion dans l'épi; elles peuvent alors atteindre 15 pour 100 du poids de l'épi à l'état sec.

Elles passent en entier dans le grain où elles sont transformées. A la maturité, l'épi n'en contient plus.

GLUTEN ET AMIDON.

1. De jeunes grains, non formés, ont été triturés dans un mortier avec de l'acide acétique faible. La macération, exprimée et filtrée après quelques heures, a fourni du gluten lorsqu'on a saturé l'acide par le bicarbonate de soude.

2. En triturant entre les doigts les mêmes grains pendant un certain temps, le gluten apparaît sous forme de filaments très élastiques. Si l'on fait l'expérience sous le champ du microscope à l'aide de deux lamelles de verre, on aperçoit de petites masselotes de gluten qui se colorent en jaune sous l'influence de l'iode.

3. Un examen attentif montre qu'il n'y a pas de gluten dans l'enveloppe blanche qui entoure le grain avant sa formation; l'enveloppe verte, au contraire, qui est au-dessous, en est imprégnée dans sa face interne.

4. Les grains, même en formation, desséchés au soleil, puis désagrégés au mortier ou au moulin, donnent du gluten par lévigation à l'eau, suivant les procédés employés dans l'examen des farines. C'est ainsi que l'on a obtenu le gluten dans les lots qui suivent. Les lavages ont été prolongés de façon à se débarrasser du son autant que possible.

		Gluten humide calculé pour 100gr de grains à l'état sec.	
		gr	
A.	23 juillet.........	24,5	gluten mou.
	1er août..........	36,6	gluten consistant.
B.	13 juillet.........	34,0	gluten très mou.
	23 juillet.........	37,0	gluten consistant.
	1er août..........	32,0	gluten consistant.
C.	21 juillet.........	36,0	gluten consistant.
	2 août...........	39,0	gluten consistant.

	Gluten humide calculé pour 100gr de grains à l'état sec.
D. 25 juin...........	29,0 gluten visqueux.
4 juillet	25,0 gluten mou.
13 juillet....... .	29,0 gluten consistant.
18 juillet.........	29,0 gluten consistant.

5. L'amidon est localisé dans le grain et n'existe pas dans les autres parties de l'épi. Il fait son apparition en même temps que le gluten et va en se développant comme lui, suivant la croissance du grain. Les granulations une fois formées éprouvent des variations incessantes et tendent vers un maximum de diamètre voisin de 40 millièmes de millimètre. Voici quelques résultats obtenus avec la série D : les chiffres représentent des millièmes de millimètre.

21 *juin*. — Grain en formation entouré d'une enveloppe blanche ; intérieur très mou, laiteux..............	le plus grand diamètre..	9
	le plus fréquent	2 à 3
25 *juin*. — Grain formé ; enveloppe verte ; pâte molle à l'intérieur...............	le plus grand diamètre..	40
	le plus fréquent	14 à 20
4 *juillet*. — Enveloppe jaune verdâtre ; pâte compacte....	le plus grand diamètre..	40
	le plus fréquent	20 à 22
13 *juillet*. — Aspect du grain mûr ; intérieur consistant, mais non corné	le plus grand diamètre..	43
	le plus fréquent	23 à 29
18 *juillet*. — Grain après moisson..................	Mêmes résultats que le 13.	

Avec la série C, on a obtenu des résultats concordants.

Lorsqu'on reprend les mêmes mensurations sur les épis non mûrs, coupés depuis quelques jours, on a une preuve de plus à ajouter aux précédentes que la vitalité dans le grain persiste après la coupe de l'épi.

Conclusions. — Le gluten fait son apparition dans le grain en même temps que l'amidon. Ces deux principes s'élaborent au fur et à mesure de l'arrivée des matières sucrées et azotées. L'amidon se rattache directement à la disparition du sucre; il vient du sucre. Le gluten vient de la matière azotée transformée.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Dès que le grain commence à se manifester dans l'épi, on voit apparaître simultanément tous les principes que l'on retrouve à la maturité.

Le ligneux, comme il convient, puisqu'il constitue la trame des tissus qui doivent servir d'enveloppe au grain, apparaît en plus grande quantité et acquiert un développement plus rapide. Il semble étroitement lié à la matière chlorophyllienne, qui est abondante au début et disparaît dès que l'enveloppe est formée. Cette membrane, à la fois souple et résistante, se laisse traverser avec la plus grande facilité par l'eau intérieure, en retenant, à la façon d'un dialyseur, tous les produits en dissolution et en formation. L'évaporation aidant, elle agit aussi comme un puissant aspirateur et favorise l'appel des sucs nourriciers, qui se précipitent de l'épi dans le hile comme dans une véritable cheminée d'appel. Ces sucs sont formés de matières azotées, grasses et sucrées, en solution dans l'eau avec quelques substances minérales.

Il est incontestable que les matières sucrées se transforment en amidon et que cette transformation s'opère dans le grain, car il n'y a pas d'amidon dans les autres parties de l'épi. C'est à l'état de sucre réducteur que ces matières pénètrent dans le grain et, suivant les idées de Claude Bernard [1], je crois à la transformation directe de

---

[1] *Leçons sur les phénomènes de la vie*, t. I, p. 162. Paris, Baillière, 1878.

ce sucre en amidon; je ne partage pas l'opinion de plusieurs observateurs qui admettent un passage intermédiaire à l'état de sucre de canne ([1]).

Les granulations d'amidon, une fois formées, se développent peu à peu et se tassent, en prenant plus de cohésion.

En même temps que s'élabore l'amidon, l'acidité va en diminuant et les matières albuminoïdes se changent en gluten d'abord très fluide, puis de plus en plus visqueux. Cet état nous explique pourquoi il y a peu de gluten au centre du grain : c'est qu'en effet, par le seul fait de l'évaporation de l'eau qui se produit à la surface, il se fraye un passage à travers les grains d'amidon et gagne les couches extérieures, où il se condense.

On peut expliquer de même la présence d'une plus forte proportion de matières salines dans les mêmes régions; car nos expériences prouvent que ces matières ne suivent pas le développement du ligneux, mais marchent au contraire avec le gluten et l'amidon suivant la croissance du grain.

([1]) Dehérain, *Nutrition de la plante* (*Encyclopédie chimique* de Fremy) et article *Migration* du *Dictionnaire de Chimie* de Würtz. D'après M. Dehérain, le grain de blé contiendrait un peu de sucre de canne. Antérieurement, Millon a aussi retiré du son un sucre particulier donnant à la fois les caractères optiques et chimiques du sucre de canne, mais il fait remarquer qu'il n'a jamais pu le faire cristalliser. Ajoutons que les recherches optiques de Clerget, entreprises autrefois sur des extraits de farine qui lui avaient été remis par M. Peligot (Mémoire cité, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 16), n'ont pas accusé la présence du sucre, mais seulement celle de la dextrine. Cette dextrine se rattache vraisemblablement à une transformation de l'amidon pendant le traitement que l'on a fait subir à la farine; car, en traitant les grains par l'eau bouillante comme je l'ai indiqué, ou bien encore par l'acide acétique de densité 1020, de façon à éviter toute action ultérieure des ferments du blé, on obtient des extraits qui ne réduisent la liqueur cupropotassique ni à chaud, ni à froid.

Les matières grasses arrivent toutes formées et sont retenues en partie par les membranes qui entourent l'embryon. Elles éprouvent aussi des modifications sur lesquelles il est plus difficile de se prononcer (amidon, huiles essentielles? matières colorantes?).

Ainsi, tandis que le grain se crée et passe de la vie active à la vie latente, nous voyons diminuer l'acidité des sucs nourriciers apportés par le hile et nous pouvons suivre la condensation des matières albuminoïdes solubles, en même temps que la transformation des matières sucrées en amidon.

C'est exactement le travail inverse qui s'accomplit pendant la germination, quand le grain se détruit et repasse de la vie latente à la vie active. On voit alors l'acidité s'accroître, le gluten redevenir fluide et l'amidon se résoudre en sucre.

J'ai montré que ces transformations, analogues à celles qui se produisent dans les farines conservées depuis longtemps ou pendant la panification ([1]), sont dues aux ferments localisés dans l'embryon, et l'on sait que ces ferments sont déjà très actifs dans les plus jeunes grains. C'est aussi à eux que je rattacherai les modifications survenues pendant la synthèse du grain. En dehors des conditions vitales de chaleur, de lumière, d'air, d'humidité, etc., c'est donc aux tissus embryonnaires, dépositaires des ferments naturels du blé, et aux membranes extérieures du grain, agissant à la fois comme aspirateur et dialyseur, qu'on doit attribuer la formation du gluten et de l'amidon.

Mais voici qui intéresse plus directement l'Agriculture.

Mathieu de Dombasle croyait qu'après la fécondation

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 553, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1883-1885.

du froment le poids de la plante, dans son ensemble, ne variait plus; M. Boussingault [1] a montré, au contraire, qu'elle continuait à fixer les éléments du sol et de l'atmosphère et M. Isidore Pierre [2] a prouvé que ce n'était qu'un mois avant sa maturité, c'est-à-dire environ quinze jours après la floraison, qu'elle possédait en bloc la presque totalité des principes qu'on y devait retrouver au moment de la récolte. Nos expériences limitées à l'épi prouvent que, pendant les huit à dix jours qui précèdent l'époque ordinaire de la moisson, le grain ne vit que par l'épi et que le complément d'élaboration qu'il reçoit, et qui se manifeste surtout par une perte d'eau, s'opère aussi bien sur le blé coupé que sur le blé sur pied. Le grain présente absolument les mêmes qualités. On peut donc sans inconvénient moissonner huit à dix jours avant l'époque habituelle. Ce fait a son importance pour les pays où l'on a coutume de faire suivre la récolte du froment d'une récolte secondaire de sarrasin. On connaît le tempérament délicat de cette plante que les premiers froids empêchent trop souvent d'arriver à maturité. Dans de telles conditions, une avance de huit à dix jours, c'est la récolte assurée.

En Bresse, où cette récolte secondaire est très avantageuse lorsqu'elle n'est pas compromise par la température, les agriculteurs ont déjà cherché à substituer aux semences du pays le sarrasin de Bretagne, qui est plus résistant, mais dont la qualité est inférieure. On ne saurait trop les engager à moissonner plus tôt.

---

(1) *Recherches sur le développement successif de la matière végétale dans la culture du froment* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII).

(2) *Chimie agricole*, 5e éd., t. II, p. 360; 1872. Paris, Librairie agricole.

ACTION DE LA CHALEUR ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE FRANÇAISE;

PAR MM. G. BOUCHARDAT ET LAFONT.

Nous avons précédemment étudié l'action que l'acide acétique cristallisable exerce sur l'essence de térébenthine française, et montré qu'il y avait formation partielle de terpilène actif $C^{20}H^{16}$, isomère du térébenthène employé, et d'éthers acétiques de terpilénols et de camphénols, alcools isomériques de formule semblable $C^{20}H^{18}O^2$. En même temps, nous avons observé une augmentation constante progressive de pouvoir rotatoire dans le mélange.

Nous examinons maintenant l'action que des températures de 100°, 150° et 200° suffisamment prolongées exercent sur des mélanges semblables d'acide acétique et d'essence de térébenthine. Cette action a déjà été examinée par M. Berthelot qui a constaté qu'après cent trente heures de contact à 100° il y avait diminution du pouvoir rotatoire (¹). L'essence de térébenthine employée par nous passait à la distillation de 155° à 158° et déviait le plan de polarisation de — 32°52′ sous $0^m,10$ d'épaisseur et pour la lumière jaune du sodium. Le mélange était formé de 1^{vol} d'essence et $1^{vol},5$ d'acide acétique cristallisable. Ce mélange imprimait au plan de polarisation une déviation de — 6°50′ sous $0^m,05$ d'épaisseur, au moment de la dissolution. Nous l'avons introduit dans une série de petits tubes scellés, remplis au préalable de gaz carbonique pour éviter les oxydations. Nous les avons maintenus aux températures indiquées, en prélevant, à des intervalles

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXVIII, p. 44.

réguliers, des échantillons que l'on examinait au polarimètre.

Voici le résultat de ces examens faits sous une épaisseur de $0^m,05$:

Essais à 100°.		Essais à 150°.		Essais à 200°.	
t.	α_D.	*t.*	α_D.	*t.*	α_D.
h m	° ′	h m	° ′	h m	° ′
»	»	»	»	0.15.	−8.50
»	»	»	»	0.30.	−8. 2
1....	−7.30	1....	−9. 8	1....	−6.20
2....	−7.52	2....	−9. 4	2....	−3.15
4....	−8.21	4....	−8.48	4....	−1. 8
8....	−8.42	8....	−8.20	8....	−0.10
16....	−9. 0	16....	−6.56	18....	0. 0
32....	−9.16	32....	−5. 0	27....	0. 0
64....	−9.30	68.5..	−2. 0	46....	0. 0
97.5..	−9.35	101....	−0.24		
		132....	−0.13		

Il résulte de l'examen des chiffres de ce Tableau que, à 100°, le pouvoir rotatoire du mélange augmente avec le temps vers une limite voisine de −10° pour le mélange en question; cependant, même après quatre-vingt-dix-sept heures de chauffe, la moitié seulement du carbure est combinée à l'acide acétique.

M. Berthelot avait, au contraire, constaté une diminution du pouvoir rotatoire dans l'action de l'acide acétique sur le térébenthène à 100°. Nous pensons que l'on peut attribuer cette différence à la nature du carbure d'hydrogène employé dans les deux séries d'expériences. En effet, l'essence de térébenthine du commerce est préparée en distillant la résine en présence d'acide acétique et d'autres acides résineux; le pouvoir rotatoire des premiers produits distillés est toujours plus élevé que celui du térébenthène non modifié, ainsi que cela résulte de nos premiers essais et des recherches actuelles. L'essence employée par

M. Berthelot avait probablement subi cette première modification et ne pouvait que subir les modifications en sens inverse de la valeur du pouvoir rotatoire, modifications qui sont si marquées, surtout pour des températures peu supérieures à 100°. De plus, cette essence ainsi modifiée renferme un terpilène actif, et nous avons observé que, même à 100°, les terpilènes actifs en présence d'acide acétique perdaient régulièrement avec le temps une partie de leur pouvoir rotatoire.

Enfin la présence de traces d'acide sulfurique dans l'acide cristallisable exerce une action analogue. Nous avons, pour le vérifier, chauffé le mélange précédent de 1^{vol} d'essence et $1^{vol},5$ d'acide acétique, mais renfermant par litre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{5}{1000}$ d'acide sulfurique. Nous avons observé une diminution progressive dans les déviations observées, d'autant plus rapide que la proportion d'acide sulfurique ajouté était plus forte. L'essence employée produisait, sous $0^m,10$, une déviation de — 33°52′.

SO^3HO au $\frac{1}{1000}$.		SO^3HO au $\frac{5}{1000}$.		SO^2HO au $\frac{10}{1000}$.	
Temps de chauffe.	α_D, $l = 0{,}05$.	t.	α_D, $l = 0{,}05$.	t.	α_D, $l = 0{,}05$.
h	° ′	h	° ′	h	° ′
0....	—7.10	0....	—7.22	0....	—7.52
1....	—7.56	1....	—8.52	1....	—3.48
2....	—8.20	2....	—9. 4	2....	+0.12
4....	—8.50	4....	—0.46	4....	+0.26
8....	—9.12	8....	+0.28	8....	+0.40
17....	—9.18	16....	+0.34	16....	+0.50
32....	—9.20	32....	+0.46	32....	+0.48
64....	—8.46	72....	+0.50	72....	+0.48
128....	+0.26	144....	+0.48	144....	+0.40
268....	+0.34				

Un mélange fait avec de l'acide acétique renfermant 10^{gr} d'acide sulfurique au litre noircit presque immédia-

tement; au delà, l'examen polarimétrique n'est plus possible.

On constate la concordance de ces résultats avec ceux obtenus par M. Berthelot; après une augmentation rapidement atteinte, on observe des diminutions progressives dans les déviations observées; même après un temps, variable suivant la teneur en acide sulfurique, le pouvoir rotatoire du mélange s'annule très brusquement et change de sens.

Les déviations observées sont à la fin dextrogyres. Cela tient à ce que les produits lévogyres qui se forment dans ces actions à 100° sont les plus abondants et ceux à pouvoir rotatoire plus élevés, et que ces mêmes composés (terpiléniques) sont bien plus altérables, quant aux pouvoirs rotatoires, que les composés camphéniques, dont quelques-uns sont dextrogyres. De là le changement de signe du pouvoir rotatoire et sa chute brusque à partir de l'instant où ces composés lévogyres ne peuvent plus se former.

En résumé, l'action de l'acide acétique exempt d'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine française donne les mêmes résultats à froid et à 100°. L'augmentation de pouvoir rotatoire est constante, au moins dans les limites des expériences; elle est seulement beaucoup plus rapide dans les essais faits à 100° qu'à froid, et l'action de cette température modérée ne paraît pas modifier notablement les pouvoirs rotatoires des produits complexes qui prennent naissance dans la réaction.

Au contraire, les essais faits soit à 150°, soit à 200°, indiquent une diminution finale considérable et très rapide du pouvoir rotatoire. Dans ceux faits à 150°, l'action combinée de la température et de l'acide s'exerce d'abord dans le sens habituel; il y a une première période très courte, deux heures, pendant laquelle on constate une augmentation encore sensible dans la grandeur des dévia-

tions; mais, à partir de ce moment, ces déviations diminuent en grandeur et finissent par s'annuler, ce qui indique que chacun des corps formés actifs éprouve des modifications optiques comparables à celles qui ont été signalées par M. Pasteur et par M. Jungfleisch sur les solutions de divers corps actifs autres.

Ces variations sont encore plus accentuées et bien plus rapides pour les essais faits à 200°, ce qui établit sûrement l'influence prépondérante de la chaleur suffisamment prolongée sur la diminution des pouvoirs rotatoires.

L'examen des produits formés dans chacune de ces actions accuse des différences très considérables dans la nature et les proportions des composés nouveaux qui ont pris naissance.

Les essais précédents nous ayant montré qu'à 100° la solution acétique d'essence de térébenthine française n'éprouvait plus de variations notables de pouvoir rotatoire après soixante-quatre heures, nous avons maintenu à cette température, dans un grand ballon, constamment rempli de gaz carbonique pour éviter les oxydations, $2^{kg},420$ d'un mélange renfermant 800^{gr} d'essence déviant de $-16°26'$ sous $0^m,05$ d'épaisseur. La solution avant chauffage déviait de $-7°4'$; à la fin de l'expérience, la déviation était de $-9°20'$. Le produit n'a pu être examiné que deux mois après; l'action s'était continuée et la déviation atteignait $-9°28'$.

Le produit, après lavage à l'eau, pesait 1^{kg} environ. On l'a soumis à une série de six distillations fractionnées, sous la pression normale pour les produits passant avant 180°; dans le vide, $p = 2^{cc},5$ pour les portions supérieures.

Le Tableau suivant résume les résultats de ces opérations :

Temps d'ébullition.	Poids.	α_D pour $l = 0{,}05$.
°	gr	° ′
Avant 155	6	—17.12
155-160	143	—20.54
160-165	40	—25.32
165-170	33	—30.38
170-175	62	—35.24
175-180	147	—33.54
80-85 ($p = 2{,}5$)	42	—20.38
85-90	12	—12.30
90-93	6	—10.18
93-96	6	— 6.50
96-99	3	— 2. 4
99-102	8	+ 2. 8
102-105	21	+ 6. 0
105-108	35	+ 5.34
108-111	53	— 1.46
111-114	68	— 9.40
114-117	45	—17.40
117-120	42	—22.28
120-123	64	—27. 8
123-126	30	—29.44
126-140	4	—27.30
	920	

Au delà de 140° dans le vide, il reste une cinquantaine de grammes de produit de consistance épaisse, composés surtout de produits oxydés formés pendant le chauffage et les distillations.

Les produits recueillis sont les mêmes et en proportions presque semblables aux produits qui prennent naissance dans l'action prolongée de l'acide acétique et à froid ([1]). La plus grande quantité de produits obtenus nous a permis d'en déterminer plus rigoureusement les propriétés. Ils consistent : 1° en térébenthène $C^{20}H^{16}$ ayant échappé à

([1]) Bouchardat et Lafont, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 519.

l'action de pouvoir rotatoire de 10° plus élevé environ,

$$[\alpha]_D = -49°,1,$$

que celui de l'essence primitive. Ce térébenthène, se combinant moins aisément à l'acide chlorhydrique, fournit un monochlorhydrate solide, actif, lévogyre $[\alpha]_D = -13°,3$.

Le pouvoir rotatoire très élevé de ce carbure pourrait être attribué à la présence de camphène actif qui prend déjà naissance à cette température. Le monochlorhydrate a un pouvoir rotatoire bien plus faible, —13°,3, ce qui peut tenir à ce que le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de camphène lévogyre est de sens inverse et vient compenser celui du térébenthène primitif. Ce monochlorhydrate est rapidement décomposé par cinquante fois son volume d'eau à 100°; après sept heures, il y en a 47 pour 100 de détruit; à partir de ce moment, l'action de l'eau devient à peu près nulle. On perçoit alors nettement l'odeur du camphène, qu'il est facile d'isoler; son pouvoir rotatoire est assez faible, — 31°.

Nous avons bien constaté sur du camphène très actif — 80° que l'action successive de l'acide chlorhydrique, puis de la potasse alcoolique à 100°, donnait un camphène régénéré moins actif — 63°, c'est-à-dire dont le pouvoir rotatoire est diminué d'un quart. Si l'on admet une réduction proportionnelle dans le cas de notre essai, il s'ensuivrait que le pouvoir rotatoire du térébenthène, échappant à l'action, continue à s'élever sous l'influence du contact avec l'acide acétique, indépendamment de la formation du camphène.

2° Le second produit est un terpilène $C^{20}H^{16}$ bouillant à 178°, à pouvoir rotatoire encore plus élevé, supérieur à $[\alpha]_D = -80°,5$, possédant tous les caractères organoleptiques et les propriétés chimiques du citrène dextrogyre.

3° Les troisièmes produits sont constitués par des acétates

de camphénols de même composition, mais doués de pouvoirs rotatoires différents : les acétates dextrogyres passant à plus basse température (leur pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est voisin de $+ 12°$), et les acétates de camphénols lévogyres, dont la déviation peut atteindre $- 35°$. La séparation de ces deux corps est presque impossible à effectuer complètement : ils passent à une dizaine de degrés d'intervalle. Ces acétates, traités par la potasse alcoolique à 100°, engendrent des camphénols (bornéols) $C^{20}H^{18}O^{2}$, dextrogyre correspondant à l'acétate dextrogyre et lévogyre correspondant à l'acétate lévogyre.

Ces deux alcools isomériques se séparent plus aisément en utilisant la propriété du camphénol lévogyre de cristalliser beaucoup plus facilement que l'autre et de passer à la distillation à une température un peu plus élevée. Le camphénol dextrogyre reste toujours en solution ou en surfusion dans les liquides distillés maintenus à $+ 15°$ et ne renfermant cependant que des traces de dissolvant (terpilène ou cymène).

Le pouvoir rotatoire du camphénol gauche, pris à l'aide de solutions alcooliques au $\frac{1}{10}$ et vers 18°, a été trouvé compris entre $- 33°20'$ et $- 25°20'$; il a été déterminé pour tous les dépôts obtenus. La valeur moyenne est comprise entre $- 31°$ à $- 32°$. Les camphénols à pouvoir rotatoire plus élevé, lévogyres, proviennent soit des acétates camphénoliques à point d'ébullition le plus élevé, soit du dépôt des fractions de ces bornéols passant également à la température la plus élevée. Au contraire, les camphénols gauches à pouvoir rotatoire le moins élevé proviennent de dépôts obtenus dans les fractions à point d'ébullition inférieur de 10° des fractions précédentes. Les différences observées nous paraissent tenir surtout à la présence d'un peu de bornéol ou camphénol droit, peut-être aussi à des traces de terpilénol. D'ailleurs, le chiffre $- 32°$ moyen coïncide avec le chiffre assigné par

M. Haller pour la valeur de divers bornéols naturels gauches et semble confirmer que l'action de la chaleur à 100° n'a pas modifié sensiblement le pouvoir rotatoire de cette substance ni des éthers acétiques qui le donnent.

Le camphre solide provenant de l'oxydation de ces bornéols a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -40°$ pour une concentration du dixième.

Pour obtenir le camphénol droit cristallisé, nous avons profité des froids prolongés de l'hiver. Les portions qui ne veulent plus déposer de camphénol gauche, même en les laissant longtemps à 0° et en les soumettant à de nouvelles rectifications, ont été soumises pendant un temps très long, deux à trois fois vingt-quatre heures, à un froid de — 20° produit par un mélange de glace et de sel. Les fractions provenant des acétates dextrogyres et passant, après saponification, de 110° à 115° et de 115° à 120°, sous une pression réduite à $0^m,05$ de mercure, se prennent en masse. On les a purifiées en aspirant le liquide qui mouille les cristaux à la trompe. Cette opération demande deux à trois jours et en maintenant la température à — 20°. On termine l'essorage en laissant la masse cristalline se réchauffer, puis on en achève la purification en le comprimant dans des papiers. Les liquides redistillés fournissent une nouvelle dose de produit solide.

Le corps ainsi isolé ne doit pas être considéré comme absolument pur, bien qu'il présente rigoureusement la composition $C^{20}H^{18}O^2$.

Son point de fusion est notamment abaissé par des traces impondérables d'impuretés, de telle façon qu'il commence souvent à fondre vers + 50°. Mais ce caractère de variabilité du point de fusion est pour nous d'importance très secondaire. Il passe à la distillation régulièrement 10° environ plus bas que le camphénol gauche, vers 195°.

Son pouvoir rotatoire, mesuré sur tous les échantillons

obtenus ainsi et dans les mêmes conditions de dilution, est compris entre $+9°40'$ et $+7°$; généralement, il est égal à $[\alpha]_D = +9°20'$.

Tout nous porte à croire qu'il est mélangé de proportions importantes de camphénol gauche qui en diminue considérablement le pouvoir rotatoire.

La proportion de ce camphénol droit est bien moins élevée que celle du camphénol gauche. Elle ne paraît pas non plus correspondre aux acétates dextrogyres $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$. Il semble que, par le fait de la saponification, une portion du composé droit retourne au type gauche, ainsi, d'ailleurs, que de Montgolfier l'a constaté pour les camphénols de synthèse préparés au moyen du camphre.

Ce camphénol droit s'attaque bien moins énergiquement par l'acide nitrique que le gauche. Il se transforme en un composé à odeur camphrée, ayant la composition du camphe des Laurinées :

Matière	0,2515 gr
CO^2	0,724
HO	0,241

d'où l'on déduit

		$C^{20}H^{16}O^2$.
C	78,51	78,94
H	10,60	10,52

Ce composé reste liquide à la température ordinaire. Sa densité à 0° est 0,9605. Cependant, si on le refroidit à l'aide du chlorure de méthyle, il se solidifie totalement, mais les cristaux ne peuvent s'essorer et la masse se redissout entièrement. La très grande solubilité de ce camphénol dans l'alcool, l'éther, les pétroles légers ne nous a pas permis de le faire cristalliser de ces solutions très refroidies, et par suite de le purifier complètement. Il bout

régulièrement à 195°, c'est-à-dire 9° plus bas que le camphre des Laurinées.

Il dévie très énergiquement le plan de polarisation vers la gauche. Sous une épaisseur de 0,05, $\alpha_D = -27°$; d'où l'on tire $[\alpha]_D = -57°$ environ, c'est-à-dire correspondant à un pouvoir rotatoire plus élevé même que le pouvoir rotatoire du camphre solide provenant des camphénols gauches. Nous croyons devoir attribuer l'état liquide particulier de ce camphre à une trace d'impureté incapable d'en altérer la composition, ainsi que l'indique l'analyse. D'ailleurs nous avons déjà obtenu une trace, il est vrai, de ce camphre très lévogyre, $[\alpha]_D = -61°$, à l'état solide et provenant des acétates dextrogyres obtenus par l'action de l'acide acétique à froid sur l'essence de térébenthine française [1].

La formation du camphénol droit pourrait être attribuée à la production de camphène gauche dans l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine, ce camphénol gauche donnant, ainsi que l'un de nous [2] l'a constaté, un acétate de camphène isomérique des acétates de térébenthine et dextrogyre, et fournissant un camphénol dextrogyre $\alpha_D = +14°51'$ et un camphre lévogyre $-20°2'$. Nous pensons que cette hypothèse doit être écartée : ces pouvoirs rotatoires sont de grandeurs différentes et, d'autre part, les propriétés générales, telles que points d'ébullition, points de fusion de ces camphénols et camphres dérivés des camphènes, se confondent avec celles du camphénol gauche du térébenthène et du camphre qui en dérive. Nous pensons que les propriétés de ces bornéols dextrogyres particuliers les rattachent au camphénol à pouvoir rotatoire gauche variable découvert par de Montgolfier et dont les différentes propriétés, entrevues à peine

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 532.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XV, p. 145.

par l'auteur, semblent correspondre à celles observées par nous sur ce corps.

D'ailleurs, nous avons constaté la formation de ces deux camphénols, droit variable et camphénol gauche, dans toutes les diverses actions que nous avons tentées sur l'essence de térébenthine et donnant lieu à une hydratation.

4° Le dernier acétate fourni par l'essence de térébenthine française correspond à un composé qui nous paraît unique, le terpilénol gauche bouillant à 218°, fondant à 33° et possédant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -86°38'$.

Nous avons de même analysé les divers produits formés à 150° pendant soixante-quinze heures et à 200° pendant douze heures, à l'aide du même mélange acétique.

Voici les résultats de cette analyse. Le produit brut provenant de 1400^{gr} de mélange acétique chauffé à 150°, puis lavé à l'eau, pesait 550^{gr} et déviait encore à gauche de $-8°40'$ pour $0^{m},10$ d'épaisseur; le produit brut de 1550^{gr} de mélange acétique chauffé à 200°, puis lavé à l'eau, ne déviait plus que de $-40'$.

Cependant, ainsi qu'on le voit dans le Tableau suivant, les diverses fractions sont encore douées de pouvoirs rotatoires considérables, de sens opposé, de telle façon que le produit total mélangé a un pouvoir rotatoire très faible.

Expérience à 150° (6e rect.).

t.	*p.*	α_D pour $l = 0,05$.
	gr	° ′
Avant 160°.....	9	−3.12
160°-164°.......	5	−5.14
164°-167°.......	14	−6. 8
167°-170°.......	18	−7.20
170°-173°.......	18	−8.30
173°-176°.......	36	−9.48
176°-180°.......	82	−8.50
à 95°, $p = 2,5$..	72	−5.10
95°-100°.......	28	−1.36

Expérience à 200° (12e rect.).

t.	*p.*	α_D pour $l = 0,05$.
	gr	°
Avant 160°......	17	−0.55
160°-165°.......	14	−0.54
165°-170°........	10	−0.38
170°-175°........	21	−0.30
175°-180°........	48	−0.20
180°-185°........	113	−0.16
185°-190°........	62	+0. 1
105°-110°, $p=4,5$.	24	+2.22
110°-115°.......	6	+5.10

Expérience à 150° (6e rect.).

$t.$	$p.$	α_D pour $l = 0{,}05$.
		° ′
100°-105°.......	10	+1.
105°-110°.......	12	+3. 2
110°-115°.......	10	+5.42
115°-120°.......	54	+3.52
120°-125°.......	90	−2.16
125°-135°.......	35	−6.48
	494	

Expérience à 200° (12e rect.).

$t.$	$p.$	α_D pour $l = 0{,}05$.
	gr	° ′
115°-120°.......	9	+7.30
120°-125°.......	14	+9.40
125°-130°.......	7	+7.34
130°-132°,5.....	73	+3.52
132°,5-135°.....	48	−2. 4
135°-140°.......	43	−7.38
140°-150°.......	7	Coloré.

Au premier aspect, il semble que les résultats sont les mêmes qu'à 100°, que les valeurs des pouvoirs rotatoires lévogyres ont seuls diminué dans des proportions notables; mais l'examen des produits montre que l'action est toute différente.

D'abord il ne reste plus de carbure térébenthénique inaltéré. Les portions les plus volatiles sont formées de camphène à faible pouvoir rotatoire.

En effet, le chlorhydrate solide des portions 160°-167° de l'expérience faite à 150° est dextrogyre, ce qui indique déjà la présence de camphène, $[\alpha]_D = -8°20$, inverse de celui du carbure; traité par 50^vol d'eau à 100°, il se décompose rapidement. Après deux heures et demie, il y en a 72 pour 100 de détruit.

De même pour l'expérience à 200°, le chlorhydrate fourni par les mêmes portions a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +2°34$. L'eau le décompose très rapidement; après sept heures et demie de chauffe à 100°, il y en a 85 pour 100 de décomposé et le camphène régénéré cristallise; du reste, les portions primitives, refroidies à l'aide du chlorure de méthyle, abandonnent des cristaux de camphène.

Cette formation de camphène est d'ailleurs peu importante.

Au contraire, la production de terpilène de densité

0,8647 est prédominante dans les deux essais. La seule différence tient à ce que le terpilène obtenu à haute température est de moins en moins actif, bien que, dans ce dernier cas, la durée de l'action ait été six fois moindre.

Les portions volatiles dans le vide au-dessus de 100°, $p = 2^{cc},5$, pour les deux séries, sont formées encore d'acétates divers $C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$, de densités comprises entre 0,9775 et 0,9814; seulement ces acétates sont tous des acétates correspondant aux camphénols. Ils fournissent exclusivement des camphénols par saponification. Nous n'avons réussi à extraire des produits même les moins volatils aucune trace de terpilénol. Nous attribuons l'absence des acétates terpiléniques à ce que ces acétates, qui ont dû néanmoins se produire, se sont détruits, sous l'influence de la température et d'un grand excès d'acide, en régénérant du terpilène qui, lui, ne se combine plus directement à l'acide acétique en quantité notable. C'est ainsi, d'ailleurs, que l'on peut expliquer la transformation partielle du térébenthène en terpilène, qui s'effectue même à froid en présence de certains acides. Au contraire, les acétates camphénoliques résistent mieux à cette double action; cependant la très petite proportion de camphènes obtenue à 150° et à 200° est due à une destruction semblable.

On observe des acétates camphénoliques à pouvoirs inverses dans tous les cas. Si l'on compare les pouvoirs rotatoires de ces divers acétates camphénoliques, en tenant compte des poids obtenus, on est porté à admettre qu'il se fait un équilibre tel que le mélange de ces acétates actifs est sensiblement inactif.

Comme précédemment, les acétates dextrogyres, par la saponification, ne donnent pas une portion équivalente de bornéol dextrogyre. Il y a retour partiel au type stable lévogyre. Ces derniers camphénols ont des pouvoirs rotatoires un peu différents, d'autant plus forts qu'ils proviennent d'acétates à points d'ébullition plus élevés. Bien

que les acétates camphénoliques résistent mieux que tous les autres produits du mélange à l'action combinée de la chaleur et de l'acide acétique, ils offrent néanmoins des différences, selon la température à laquelle ils ont été soumis. Les pouvoirs rotatoires des bornéols lévogyres et des camphres qui en dérivent sont moins élevés que ceux obtenus à 100°.

Le Tableau suivant fait ressortir ces différences :

	Camphène.	Terpilène.	Camphénol droit.
100°	−31°	−80°.30′	+9°.20
150°	peu act.	−23.	....
200°	»	−1.	+4.20

	Camphénol gauche.		Camphre.
100°...	de −25°.20′	à −33°.20′	−40°.′
150°...	−6.56	−8.8	−36.24
200°...	−17.	−24.20	−33.20

On constate d'abord que les produits obtenus à 100° sont les mêmes en même proportion et doués de pouvoirs rotatoires identiques avec ceux des produits obtenus par l'action à froid, seulement la durée de l'action est considérablement abrégée.

Une température plus élevée abaisse les pouvoirs rotatoires, surtout ceux des carbures d'hydrogène isomériques formés; l'action de l'élévation de la température est plus efficace que celle de la durée pendant laquelle cette influence est exercée. On doit remarquer cependant que les bornéols obtenus à 150°, mais au bout de soixante-douze heures de chauffe, ont des pouvoirs rotatoires moins élevés du tiers que ceux obtenus à 200° après douze heures de chauffe seulement; cette anomalie tient à la production de ce camphénol dextrogyre instable dont de Montgolfier a signalé la production dans d'autres conditions. En effet, le cam-

phre qui dérive de ces camphénols peu actifs est, au contraire, assez actif et de pouvoir rotatoire sensiblement plus élevé que celui obtenu de l'essai à 200°; ce qui tend à faire croire que la formation de corps inactifs véritables ou par compensation réelle est en raison directe de l'élévation de température.

La diminution de pouvoir rotatoire de ces camphres et des carbures d'hydrogène modifiés paraît due à la formation de composés inactifs soit par compensation, soit complètement.

Enfin, dès la température de 150°, on constate la disparition du terpilénol et de ses éthers qui se détruisent au fur et à mesure de leur production, en donnant du terpilène de moins en moins actif.

SUR LES TERPINOLS ET LE TERPANE;

PAR MM. G. BOUCHARDAT ET R. VOIRY.

Nous avons montré, par de précédentes recherches [1], que le terpinol de List, obtenu par l'action à 100° de solutions acides très diluées sur la terpine, est un mélange complexe, dont la majeure partie est formée par un alcool mono-atomique incomplètement saturé, $C^{20}H^{18}O^2$, le *terpilénol* inactif ou *terpol,* que nous avons identifié avec l'hydrate de caoutchine, dont la synthèse a été réalisée par l'un de nous [2].

Ce terpol forme plus des $\frac{4}{5}$ du terpinol de List. Le reste bout régulièrement aux environs de 175° et présente la composition exprimée par la formule paradoxale $C^{20}H^{17}O$.

(1) *Ann. de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XI, p. 562.
(2) *Ann. de Chimie et de Physique,* 6e série, t. IX, p. 512.

Dès nos premières recherches, nous avons signalé les analogies que présentent ces fractions avec certaines parties d'essences naturelles, essences de cajeput, d'eucalyptus, de semen-contra, de coriandre, etc., qui passent à la même température.

Nos nouvelles expériences montrent, en effet, qu'un même composé, inactif sur la lumière polarisée, se rencontre dans le terpinol de List comme dans les essences citées précédemment. Il forme les portions les plus volatiles du terpinol de List par son mélange, en proportion presque égale, avec un terpilène $C^{20}H^{16}$, bouillant vers 178°.

L'action du brome, celle de l'acide chlorhydrique sur ce composé donnent bien lieu à des réactions très caractéristiques, qui permettent d'en soupçonner l'existence réelle; mais ces réactions ne sont pas, à notre avis, suffisamment caractéristiques, surtout lorsque l'on a affaire à des mélanges complexes de corps aussi voisins, pouvant fournir chacun des dérivés identiques. Il nous a semblé nécessaire d'isoler la substance à l'état pur.

Voici l'une des marches que nous avons suivies pour isoler ce composé $C^{20}H^{18}O^{2}$, isomère du bornéol et du terpol, et que nous désignons par le nom de *terpane*, pour le séparer du terpilène $C^{20}H^{16}$, bouillant presque à la même température.

Nous avons saturé les portions du terpinol de List, passant de 172° à 176° par le gaz chlorhydrique sec, en ayant soin de maintenir la température du liquide très basse, — 15° à — 20° environ.

Le composé oxygéné terpane fournit, dans ces conditions, le corps solide $2(C^{20}H^{18}O^{2}), HCl$, qui a été obtenu pour la première fois par Wœlckel (¹) en faisant agir le gaz

(¹) Wœlckel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 110; t. LXXXVII, p. 312; t. LXXXIX, p. 358.

chlorhydrique sec sur les portions 172°-180° de l'essence de semen-contra renfermant du terpane qu'il appelait *cinéol*. Le terpilène qui accompagne le terpane fournit d'emblée, dans ces conditions, le dichlorhydrate de terpilène, $C^{20}H^{16}$, 2HCl fusible de + 47° à + 50°. La basse température à laquelle nous avons opéré est indispensable; car, dès la température de + 15°, et si on laisse la réaction élever la température du liquide, le terpane ne fournit plus le composé d'addition indiqué; il se détruit en donnant de l'eau et du dichlorhydrate de terpilène, identique à celui que fournit directement le terpilène (¹).

Le produit résultant de l'action du gaz chlorhydrique, et qui reste liquide, a été lavé d'abord par deux fois son volume d'eau glacée, puis par un peu d'eau froide alcalinisée par un peu de carbonate de soude.

L'eau détruit la combinaison instable d'acide chlorhydrique et de terpane, sans toucher au chlorhydrate de terpilène, et régénère le terpane $C^{20}H^{18}O^2$. Le liquide huileux, neutralisé, a été soumis à une série de distillations fractionnées dans le vide produit par une bonne trompe, sous 15^{mm} de pression de mercure.

Nous n'avons recueilli que les produits distillant avant 80°; car, dès cette température, le chlorhydrate de terpilène commence à se décomposer, mettant de l'acide chlorhydrique en liberté qui, à son tour, réagit sur le terpane et le détruit en fournissant de nouveau du dichlorhydrate et de l'eau, comme il a été dit plus haut.

Ce premier produit, après de nombreuses rectifications, bout de 78° à 79° sous 15^{mm} de pression; c'est du terpane presque pur. Nous l'avons soumis à un froid prolongé de — 50° à — 55°, produit par l'évaporation rapide du

---

(¹) Schimmel a suivi une marche à peu près semblable pour extraire du terpane impur de l'essence d'*Eucalyptus globulus*.

chlorure de méthyle dans un appareil permettant de séparer les parties solidifiées, par essorage, à l'aide d'une trompe.

A cette très basse température, immédiatement, si l'on introduit dans le liquide refroidi une parcelle de terpane solide, soit de l'eucalyptus, soit de l'essence d'aspic, le terpane du terpinol cristallise et peut être isolé. Nous l'avons purifié en le faisant cristalliser à nouveau ; mais seulement à la température obtenue par des mélanges de glace et de sel, vers — 15° à — 20°, et en enlevant chaque fois les eaux mères. On finit par avoir une substance que l'on peut considérer comme suffisamment pure pour l'analyse et fondant vers — 1° ou — 3°, suivant la réussite de l'opération.

Nous avons fait l'analyse de ce composé, bouillant à 175° sous la pression normale. En voici les résultats :

	gr
Matière	0,2878
H^2O^2	0,3012
C^2O^4	0,8260

d'où l'on déduit :

		$C^{20}H^{18}O^2$.
C	78,2	77,9
H	11,6	11,6

La densité de vapeur prise dans la vapeur de toluidine, T = 196, fournit des résultats conformes :

P	$0^{gr},0848$
H	765^{mm}
h	561^{mm}
V	86^{cc}

d'où l'on tire :

D	5,26
Théorie	5,33

La densité du corps liquéfié a été trouvée la suivante à 0° :

	gr
Matière................	1,9616
Eau....................	2,098

d'où l'on déduit

d_0.....................	0,934

Nous avons en outre vérifié que toutes les autres propriétés de ce composé oxygéné sont celles données pour les terpanes divers extraits par nous d'essences naturelles très différentes.

Le gaz chlorhydrique sec agissant sur le terpane refroidi fournit le composé cristallisé instable, répondant à la formule $2C^{20}H^{18}O^2, HCl$:

	gr
Matière................	0,441
Ag Cl..................	0,242

d'où l'on tire

Cl.....................	10,6
Théorie................	10,3

Ce composé, traité par l'eau, se détruit en se liquéfiant et en régénérant le terpane, que l'on peut isoler à nouveau. Il perd facilement à l'air sec du gaz chlorhydrique en se liquéfiant. Si l'on cherche à le distiller dans le vide, il se détruit et l'on ne recueille que du terpane régénéré plus ou moins pur; fait que nous avons constaté avec les produits extraits de l'*Eucalyptus globulus* et de l'essence d'*aspic*.

Ce chlorhydrate renfermé à + 20°, même en vase scellé, ne se conserve pas; il se liquéfie, et il se sépare en même temps quelques gouttes d'eau acide, visibles surtout après quatre ou cinq jours. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$2[(C^{20}H^{18}O^2)^2, HCl] = C^{20}H^{16}, 2HCl + H^2O^2 + 3C^{20}H^{18}O^2.$$

Si l'on ajoute avec précaution un excès de brome à du terpane dilué dans 4^{vol} d'éther de pétrole et bien refroidi à — 20°, on obtient un composé d'addition, obtenu par Wallach [1] à l'aide du cinéol ou terpane du semen-contra; composé rouge cinabre pulvérulent, insoluble dans l'éther de pétrole, renfermant une proportion de brome voisine de 50 pour 100 :

	gr
Matière................	0,2223
AgBr..................	0,2631

d'où l'on tire

Br....................	50,4

Ce chiffre est voisin de celui donné par Wallach. Cependant nous considérons cette substance non comme une substance définie, composé d'addition de terpane et de brome, mais comme un mélange, en proportions qui peuvent varier avec le mode opératoire, d'un composé rouge, véritable composé d'addition du terpane $2C^{20}H^{18}O^{2}, Br^{2}$, d'où l'on peut régénérer le terpane, et de composés bromés incolores provenant de réactions secondaires. En effet, le composé rouge complexe se décolore par l'acide sulfureux ou le bisulfite de soude, en fournissant non du terpane pur, plus léger que l'eau, mais un mélange de ce terpane, que nous avons pu en extraire, et de composés bromés incolores plus lourds que l'eau.

Nous avons cependant pu utiliser aussi cette réaction, très précieuse pour déceler de très faibles proportions de terpane mélangé, pour extraire le terpane du terpinol de List. Pour cela, nous avons détruit le produit rouge de l'action du brome, faite comme il a été dit, par le bisulfite de soude; nous avons distillé dans le vide le liquide huileux

---

(1) WALLACH et BRASS, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXV, p. 291.

en ne recueillant que ce qui passe avant 80° et en ayant soin de ne pas dépasser cette température, pour laquelle les composés bromés formés commencent à se détruire en fournissant du gaz bromhydrique. On en est d'ailleurs averti par cette circonstance que le gaz bromhydrique, rencontrant dans les parties refroidies de l'appareil distillatoire du terpane, s'y combine en formant le bromhydrate $2C^{20}H^{18}O^2, HBr$, beaucoup plus stable et plus insoluble que le composé chlorhydrique correspondant. Le terpane ainsi obtenu est bien encore très facilement cristallisable, fondant vers — 2° ; mais on ne peut le débarrasser complètement de composés bromés. Sa densité est plus élevée en conséquence que celle du terpane pur :

d_0.................... 0,977.

Le terpane du terpinol de List obtenu par l'un des deux procédés signalés fournit avec la solution d'iodure ioduré de potassium les cristaux particuliers très colorés qui ont été indiqués depuis longtemps par divers auteurs dans l'action du même réactif sur divers terpanes naturels, cristaux dont ils ignoraient d'ailleurs la nature.

Le terpane du terpinol de List est, comme tous les produits naturels analogues que nous avons examinés, inactif sur le plan de polarisation.

L'ensemble de toutes ces propriétés nous permet d'identifier cette substance avec les différents composés oxygénés $C^{20}H^{18}O^2$, de même composition, à point d'ébullition peu élevé, que l'on peut retirer d'un très grand nombre d'essences naturelles, de semen-contra, de cajeput, de niaouli, de presque tous les eucalyptus, de lavande aspic, de romarin, de myrte commun, etc. ; et que l'on a désignés par des noms très différents : *cinéol, cajéputol, eucalyptol,* etc., rappelant l'origine botanique de l'essence. Il y aurait donc avantage à supprimer ces désignations et à les remplacer par le nom générique *terpane,* qui a l'avan-

tage de rappeler les relations de ce composé avec la terpine ou dihydrate cristallisé de terpilène $C^{20}H^{20}O^4 + H^2O^2$, ainsi que les réactions principales de ce composé que nous considérons, non comme un alcool, un hydrate de carbure, isomère des bornéols et des terpilénols, mais comme un anhydride de la terpine. En effet, le terpane, d'après nos recherches qui confirment celles de Wallach, ne se combine pas à l'acide acétique, ni à son anhydride, ni aux composés semblables à ce dernier. Les hydracides s'y unissent bien, mais en le détruisant complètement, dans les conditions indiquées plus haut, et en le ramenant à l'état de dichlorhydrate ou dibromhydrate de terpilène, éthers véritables de la terpine. La formation passagère de composés d'addition instable, bromurés, iodurés, chlorhydrique et bromhydrique, confirme encore, d'après nous, cette manière de voir.

Nous n'avons pas trouvé dans le terpinol de List les carbures $C^{20}H^{16}$, le terpinène et le terpinolène obtenus par Wallach en modifiant les conditions de production du terpinol brut. Nous pensons que ces corps sont constitués par du terpilène, dont une partie des propriétés sont masquées par des impuretés.

En résumé, d'après nos recherches, le terpinol de List est formé, pour les $\frac{4}{5}$, de terpol cristallisable inactif

$$C^{20}H^{18}O^2,$$

alcool terpilénique; pour $\frac{1}{10}$, de terpane $C^{20}H^{18}O^2$, anhydride de la terpine; pour $\frac{1}{10}$, de terpilène inactif $C^{20}H^{16}$.

On a également désigné sous le même nom de *terpinol* des produits dérivés des térébenthènes, de composition moyenne semblable, mais cependant totalement différents du précédent. L'un d'eux résulte de l'action de la potasse alcoolique sur le dichlorhydrate de terpilène

$$C^{20}H^{16}, 2HCl.$$

Nous l'avons soumis à une étude complète. Pour le préparer, nous avons traité à 100° 1kg environ de dichlorhydrate par un excès de potasse alcoolique, et pendant vingt-quatre heures. Le produit, lavé à l'eau, a été fractionné dans le vide pour éviter une élévation trop forte de température qui détruirait les produits.

Il se sépare en deux parties, l'une passant de 175° à 180°; la seconde, de 215° à 218°.

La première portion est formée par du terpilène inactif, sans mélange de terpane. Sa densité à 0° est de 0,859 :

Poids du produit.....	9gr,136
Poids de l'eau	10gr,624

La densité de vapeur correspond à la formule $C^{20}H^{16}$. Il donne par le gaz chlorhydrique le dichlorhydrate

	I.	II.	$C^{20}H^{18}Cl^2$.
Poids de la matière ...	0,2505	0,2828	»
AgCl.................	0,3362	0,3730	»
Cl....................	33,1	33,1	33,9

Nous avons recherché le terpane dans les portions bouillant à 175°-178°, en suivant la méthode qui nous a permis de l'extraire du terpinol de List. Le résultat a été négatif. Le brome ne nous a pas non plus fourni le précipité coloré caractéristique de la présence de traces de terpane. Nous avons encore essayé sans succès l'action de l'iodure ioduré de potassium. Nous en concluons donc que les portions volatiles vers 175°, qui forment les $\frac{2}{3}$ environ de ce terpinol, sont constituées par du terpilène sensiblement pur.

Le second produit, bouillant vers 218°, a l'odeur du terpol. Il est possible qu'il en renferme un peu; cependant il n'en a ni la composition ni les propriétés : il est beaucoup plus fluide, ne cristallise pas quand on le maintient longtemps à très basse température, — 50°, même en pré-

sence d'un petit fragment de terpol mis pour amorcer la cristallisation. Sa densité est un peu plus faible que celle du terpol :

Matière à 0°	$1^{gr},9385$
Eau	$2^{gr},098$

d'où l'on déduit

d_0	0,924

La densité de vapeur est supérieure à celle du terpol prise à la même température, 196° :

	I.	II.
P	$0^{gr},0537$	$0^{gr},081$
H	767^{mm}	767^{mm}
h	640^{mm}	592^{mm}
V	$71^{cc},5$	83^{cc}

d'où l'on tire

D	5,6	5,47

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants, qui concordent avec la formule d'un dérivé éthylé du terpol $C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2)$:

Matière	0,3885
HO	0,3885
CO^2	1,1202

d'où l'on déduit

		$C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2)$.
C	78,65	79,2
H	11,11	12,0

L'action de l'action chlorhydrique montre d'une façon complète la nature de ce composé.

Nous l'avons traité pendant six heures à 100°, en tubes scellés, par six à sept fois son volume de solution satu-

rée à 0° d'acide chlorhydrique. Après action, le produit est resté liquide; il s'est fortement coloré. Nous avons refroidi ce produit et soumis ensuite à une distillation ménagée jusqu'à 50°, en faisant passer les vapeurs dans une série de tubes condensateurs plongés dans un mélange de glace et de sel. Il s'est condensé dans les deux premiers tubes une petite quantité d'un liquide très mobile, très volatil, incolore, qu'il a été facile de purifier par une seule rectification sur une trace de chaux.

Il bout de +11° à +12°. Ses vapeurs ont une saveur sucrée très prononcée. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière...............	0gr,463
Ag Cl.................	1gr,015

d'où l'on déduit

		Calculé pour C^4H^5Cl.
Cl..........	54,2	55,0

C'est donc bien du chlorure d'éthyle. Le résidu de la distillation première est formé de dichlorhydrate

$$C^{20}H^{18}Cl^2$$

qui cristallise une fois le départ du chlorure éthylique effectué.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'éthylterpol peut être exprimée par la formule

$$C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2) + 3HCl = C^4H^5Cl + H^2O^2 + C^{20}H^{16}\,2HCl.$$

Il en résulte que ce composé n'est pas du terpol, mais l'éther mixte résultant de son union avec l'alcool éthylique. L'un de nous ([1]) a d'ailleurs réalisé la formation d'un composé isomérique, de structure analogue, l'éthyl-

([1]) *Comptes rendus*, t. CIV.

bornéol, en faisant agir l'acétate de potasse en solution alcoolique sur le monochlorhydrate de térébenthène, composé que l'acide chlorhydrique dédouble en chlorure éthylique et en monochlorhydrate de camphène. La coïncidence du point d'ébullition du terpol et de l'éthylterpol, la grande ressemblance de leurs propriétés et de leurs réactions ont dû souvent faire confondre ces deux substances.

La proportion d'éthylterpol obtenu par nous n'est que du tiers au plus du poids du produit primitif. Les proportions des deux composants terpilène et éthylterpol peuvent être modifiées suivant les quantités et la concentration de la potasse alcoolique employée pour faire la réaction initiale. Le produit complexe n'a donc pas une composition constante, mais cette composition est toujours rapprochée de celle exprimée par la formule anciennement suivie $C^{20}H^{17}O$.

Ce terpinol est donc formé de terpilène et d'éthylterpol et, par suite, entièrement distinct du terpinol de List qui contient du terpol, du terpane et le même terpilène. Tous ces composés appartiennent d'ailleurs à une même série, à celle du terpilène $C^{20}H^{16}(-)(-)$, carbure térébenthénique, capable de s'unir à 2×4^{vol} de vapeur d'eau ou d'acide mono-atomique.

RECHERCHES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR LA VITESSE DE LA LUMIÈRE. PREMIÈRE PARTIE : RAYONS DE DIRECTION CONSTANTE;

PAR M. GOUY.

Je me propose, dans ce travail, d'exposer l'ensemble de mes recherches sur la vitesse de la lumière dans les mi-

lieux doués de dispersion, en évitant les calculs complexes et tout ce qui n'aurait d'intérêt qu'au point de vue analytique. La première partie est consacrée à la propagation des rayons d'intensité variable et de direction constante ; la seconde aura pour objet la théorie des miroirs tournants et la relation des expériences faites par cette méthode avec le sulfure de carbone. La première partie a déjà donné lieu à plusieurs publications (¹), et se trouve ici exposée d'une manière plus simple; la seconde est à peu près inédite.

§ I. — *Principes de la théorie ondulatoire de la lumière.*

1. Il est nécessaire, pour que la question soit nettement posée, de reprendre à l'origine les données théoriques de l'optique ondulatoire. Cette théorie, dans les explications qu'elle donne des divers phénomènes, a pour objet immédiat le mouvement lumineux *simple,* dans lequel le déplacement η de chaque point du milieu élastique considéré est donné par une équation de la forme

$$\eta = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} + b\right),$$

t désignant le temps, a, b et θ des constantes. Cette équation définit une suite *entièrement illimitée* de vibrations pendulaires, d'une *régularité absolue,* dont la période est θ.

On admet comme un *postulatum,* ou plutôt comme un résultat général de la théorie des milieux élastiques, qu'un pareil mouvement se propage par ondes égales, avec une

(¹) *Comptes rendus,* 29 novembre 1880 et 3 janvier 1881. — *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1882.

vitesse constante, de telle sorte que, si l'on considère en particulier un faisceau de rayons parallèles, l'équation du mouvement sera

$$(1) \qquad \eta = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda} + b\right),$$

en désignant par x la distance du point considéré à un plan fixe normal au faisceau, et par λ une quantité dépendant de θ et du milieu considéré.

Le mouvement défini par l'équation (1) obéit à des lois fort simples. Les ondes égales et de longueur λ forment une suite indéfinie, et chacune d'elles se propage sans altération dans le sens des x positifs avec la vitesse $W = \frac{\lambda}{\theta}$. Cette *vitesse des ondes* W est indépendante de θ dans certains milieux; mais, en général, c'est une fonction de θ; on dit alors que le milieu est *doué de dispersion*.

Pour l'objet que nous nous proposons ici, il est inutile de définir plus complètement le mouvement lumineux; on pourra, pour fixer les idées, admettre qu'il s'agit d'ondes polarisées rectilignement, et η sera alors la valeur du déplacement rectiligne au temps t et au point (x).

2. Ces principes fondamentaux permettent, comme on sait, de donner la théorie d'un grand nombre de phénomènes optiques, tels que la réfraction, les interférences, etc. Toutefois deux questions essentielles paraissent, au premier abord, en dehors de ces applications.

La première est le problème de la vitesse de la lumière ou de la propagation des rayons d'intensité variable, le mouvement (1) étant, par définition, d'intensité constante.

La seconde concerne les mouvements complexes qu'on est obligé d'admettre dans les sources lumineuses réelles, ces sources étant évidemment incapables de produire une

série d'oscillations indéfinie et parfaitement régulière, comme le suppose l'hypothèse fondamentale. Comment doivent se comporter ces mouvements complexes dans les systèmes optiques [1]?

Ces deux problèmes, bien qu'en réalité indépendants, présentent une certaine connexité, en ce que la solution donnée à l'un d'eux peut entraîner la solution de l'autre, comme une conséquence nécessaire.

3. Les idées qui ont été et sont peut-être encore généralement répandues sur ce sujet sont des plus simples. Elles consistent à admettre qu'une onde lumineuse constitue, par elle-même, une individualité distincte, caractérisée par sa longueur d'onde ou sa période vibratoire, et douée de certaines propriétés qui dépendent de ces éléments et du milieu où elle se propage, mais de cela seulement. Ainsi une onde de longueur λ, faisant partie d'un groupe quelconque, ou même isolée, se propagerait de la même manière dans tous les cas, indépendamment des ondes qui la précèdent ou la suivent. Mais nous connaissons, par hypothèse, un mouvement qui contient des ondes de longueur λ : c'est le mouvement simple (1). Dès lors les ondes de longueur λ doivent toujours se propager comme dans le mouvement (1), c'est-à-dire en conservant leur amplitude, et avec la vitesse W. Les ondes sont donc regardées comme *indépendantes* les unes des autres, et comme *persistantes* pendant leur propagation, leur amplitude restant invariable [2].

---

[1] Cette question a été traitée dans un autre travail [*Sur le mouvement lumineux* (*Journal de Physique*, 1886)]. Nous aurons ici à nous en occuper incidemment, pour reconnaître les caractères analytiques des mouvements qui forment de la lumière sensiblement homogène.

[2] Nous considérons toujours ici un faisceau parallèle, pour ne pas introduire de complications inutiles dans le langage. Pour un faisceau quelconque, l'amplitude de l'onde varierait avec les conditions géomé-

Dès lors les deux questions précédentes se trouvent résolues. La vitesse de propagation d'un mouvement d'intensité variable est la vitesse de propagation des ondes qui le constituent, puisque ces ondes sont persistantes; la vitesse de la lumière est donc W ou $\frac{\lambda}{\theta}$. De même, dans un mouvement complexe, il n'y a à considérer que la qualité et la proportion des ondes qui le constituent, et à regarder chacune d'elles comme se comportant de la même manière que si elle faisait partie d'un mouvement simple, tel que (1).

4. Ces notions fort claires étaient peut-être indispensables à la naissance de la théorie ondulatoire. Elles forment une sorte de postulatum ou de second principe de cette théorie, qui est essentiellement distinct de l'hypothèse fondamentale, telle que nous l'avons exposée plus haut, et qui est en contradiction expresse avec elle, comme nous le verrons par la suite.

Ce principe de l'individualité ou de l'indépendance des ondes ([2]), que personne n'a jamais essayé de démontrer, nous apparaît comme une sorte de compromis entre la théorie ondulatoire et celle de l'émission; ces ondes, douées individuellement de propriétés invariables qu'elles transportent partout avec elles, sont assurément voisines des particules lumineuses de l'ancienne théorie. Toutefois ces idées n'auraient évidemment pas été admises sans une raison plus spécieuse.

A la naissance de la théorie de la lumière, les seuls mouvements vibratoires d'un milieu indéfini qui eussent été étudiés étaient les ondes sonores dans les fluides élas-

---

triques de sa propagation; mais toujours indépendamment du groupe dont elle fait partie.

([2]) Il est presque inutile de faire remarquer que ce principe n'a rien de commun avec celui de la superposition des petits mouvements.

tiques, tels que l'air. Elles furent prises comme types généraux de ces mouvements, et l'on sait que les vibrations lumineuses furent d'abord regardées comme longitudinales, à leur exemple. Mais l'air, au point de vue des ondes sonores, est un milieu sans dispersion, et tous les ébranlements qui y sont produits s'y propagent avec la même vitesse. Dès lors, les ondes y sont en effet persistantes et indépendantes les unes des autres; chacune d'elles peut être regardée avec raison comme ayant une individualité distincte, et se comporte comme si elle était isolée du groupe dont elle fait partie. Cette propriété fut regardée comme générale et étendue aux milieux doués de dispersion, avec cette seule modification que les ondes de longueurs diverses furent regardées comme possédant des vitesses de propagation différentes.

5. Il est facile de voir que cette généralisation est fort hasardée. Dans un milieu sans dispersion, tous les ébranlements se propageant de la même manière, on peut supposer que tout ce qui entoure une onde particulière se trouve supprimé, sans que rien soit changé à la propagation de cette onde. Il n'en est plus de même pour un milieu doué de dispersion, car ici le mouvement de chaque point dépend évidemment des mouvements voisins jusqu'à une distance finie, ou des mouvements antérieurs de ce point, puisque la vitesse des ondes W dans un mouvement simple dépend de λ ou de θ ; une pareille dépendance se retrouve, comme un trait essentiel, dans toutes les théories proposées pour expliquer la dispersion. Dès lors on ne peut supprimer, sans altérer le mouvement actuel du point considéré, une partie de ce système de mouvements dont il dépend. Il n'est donc pas permis de faire subir une altération, quelle qu'elle soit, au mouvement simple (1), et de supposer ensuite sans démonstration qu'il se propagera comme s'il n'était pas altéré. Ainsi, par exemple, on n'est

pas en droit de supposer que le mouvement (1) ne comprend qu'un nombre d'ondes limité, et qu'il se propagera comme s'il formait la suite entièrement illimitée que définit l'équation (1).

§ II. — *Exemples de mouvements d'intensité variable.*

6. Il suffit d'ailleurs, pour faire voir que cette notion des ondes persistantes ne peut être admise *a priori*, de montrer quelques exemples dans lesquels elle est en défaut, car on n'a aucune garantie que les choses ne se passent pas de même pour les ondes réelles.

Considérons d'abord un mouvement ainsi défini. Soient

$$\eta = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta_1} - \frac{x}{\lambda_1} \right),$$
$$\eta = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta_2} - \frac{x}{\lambda_2} \right)$$

les équations de deux mouvements simples. Chacun de ces mouvements, pris isolément, peut se propager dans le milieu considéré, pourvu que sa période et sa longueur d'onde satisfassent à une certaine relation

$$f(\lambda, \theta) = 0, \tag{2}$$

qui caractérise la dispersion de ce milieu.

D'après le principe de la superposition des petits mouvements, l'équation

$$\eta = a \left[\sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta_1} - \frac{x}{\lambda_1} \right) + \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta_2} - \frac{x}{\lambda_2} \right) \right] \tag{3}$$

définit aussi un mouvement qui peut exister dans ce milieu, ou, en d'autres termes, qui est compatible avec la constitution de ce milieu.

En posant

$$\frac{1}{\theta'} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_2}\right), \qquad \frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right)$$

et

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2}\right), \qquad \frac{1}{L} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right),$$

l'équation (3) s'écrit

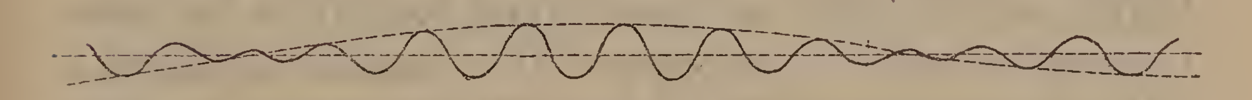
$$(3') \qquad \eta = 2a \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{L}\right) \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta'} - \frac{x}{\lambda'}\right).$$

Nous supposerons que θ_1 et θ_2 sont très voisins, en sorte que T et L sont très grands vis-à-vis de θ' ou de λ'. Il en résulte que le premier facteur du second membre de (3′) varie très lentement vis-à-vis du second facteur, et que c'est ce dernier qui détermine, sauf en des points exceptionnels, la durée de l'oscillation, qui est θ', et la longueur d'onde, qui est λ', le premier facteur jouant le rôle d'une *amplitude* lentement variable.

A un instant donné, les valeurs de η forment une courbe dont nous représentons une portion sur la *fig.* 1. La courbe pleine représente η, et la courbe ponctuée

$$2a \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{L}\right).$$

Fig. 1.



Si nous étudions, au moyen de l'équation (3′), les variations de cette figure dans les instants consécutifs, nous constaterons que chaque onde se déplace avec la vitesse $\frac{\lambda'}{\theta'}$, et qu'en même temps la courbe ponctuée se transporte sans

altération avec la vitesse $\frac{L}{T}$. En effet, si nous donnons à t l'accroissement Δt, la fonction que représente cette courbe conserve la même valeur si nous donnons en même temps à x un accroissement Δx tel qu'on ait

$$\frac{\Delta t}{T} = \frac{\Delta x}{L}, \qquad \text{ou} \qquad \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{L}{T}.$$

Dès lors les ondes ne peuvent se propager qu'en variant d'amplitude, puisque, sur la figure, elles sont nécessairement tangentes à la courbe ponctuée, et que celle-ci se transporte avec une vitesse différente de la leur. Ces ondes ne sont donc pas persistantes, et, dans un pareil mouvement, c'est évidemment $\frac{L}{T}$ qui représente la vitesse avec laquelle se transporte l'intensité lumineuse. Si θ_1 et θ_2 sont très peu différents, on a sensiblement

$$\frac{L}{T} = \frac{d\frac{1}{\theta}}{d\frac{1}{\lambda}},$$

cette expression étant formée au moyen de l'équation (2).

Nous reviendrons plus en détail sur ce mode de propagation quand nous aurons établi les formules générales (1).

7. Si l'on se reporte aux travaux des divers géomètres et physiciens qui se sont occupés des mouvements vibratoires, on rencontre un assez grand nombre de cas dans lesquels les ondes se propagent d'une manière analogue à celle du mouvement (3′), c'est-à-dire en variant d'amplitude, suivant des lois plus ou moins complexes. On peut citer à ce sujet les Mémoires de Poisson, Cauchy et

(1) On voit que cet exemple n'est autre que la propagation des *battements* dans un milieu dispersif.

d'autres géomètres sur les ondes liquides, et ceux auxquels a donné lieu la théorie des verges vibrantes. Les seuls mouvements vibratoires où l'on trouve des ondes isolées et persistantes sont ceux où les équations différentielles de ces mouvements sont de la forme

$$\frac{d_n^2}{dt^2} = A^2 \frac{d_n^2}{dx^2},$$

A désignant une constante ; cette forme implique une vitesse de propagation égale à A pour un mouvement quelconque, et, par suite, l'absence de dispersion.

On doit à lord Rayleigh d'avoir fait remarquer, d'une manière générale, que dans les problèmes où la vitesse de propagation d'une suite d'ondes égales dépend de la longueur d'onde, si l'on considère un mouvement formé par la superposition de pareils mouvements simples et *très peu différents*, les ondes se propagent en variant d'amplitude, suivant la même loi que dans le mouvement (3′). Ce physicien a envisagé à ce point de vue les ondes liquides et diverses vibrations sonores ([1]).

Par une circonstance remarquable, l'existence des ondes lumineuses non persistantes dans les milieux dispersifs est implicitement contenue dans des formules établies par les géomètres qui se sont occupés de pareils milieux. Les équations différentielles des petits mouvements ad-

---

([1]) Lord RAYLEIGH, *Theory of Sound*, t. II; 1878. — Voir aussi J. VIOLLE, *Cours de Physique*, t. II, p. 206. Quelques mois après nos premières publications sur la vitesse de la lumière, lord Rayleigh a étendu ces remarques au mouvement lumineux (*Nature*, 25 août et 17 novembre 1881), dont il n'était nullement question dans ses publications antérieures, comme l'auteur l'a reconnu expressément (*Comptes rendus*, 27 août 1883). Les publications antérieures de lord Rayleigh étant loin de former un corps de doctrine suffisant pour le problème optique, c'est à tort que quelques auteurs ont attribué à ce physicien la priorité de cette théorie de la vitesse de la lumière.

mettent en effet, dans ce cas, des intégrales simples de la forme

$$\eta = a^{(K_1 r_1 - S_1 t)} \sin(K_2 r_2 - S_2 t),$$

r_1 et r_2 étant les distances du point considéré à des plans fixes et arbitraires M_1 et M_2, et a, K_1, S_1, K_2, S_2 étant des constantes. Dans le cas particulier où les plans M_1 et M_2 sont parallèles, η a la même valeur aux divers points d'une même onde, comme dans les mouvements que l'on considère d'ordinaire en Optique. La vitesse de propagation des ondes est $\frac{S_2}{K_2}$, et la vitesse de transport de l'amplitude ou de l'intensité lumineuse est $\frac{S_1}{K_1}$; ces deux vitesses ne deviennent égales que lorsque la dispersion s'annule. Ces remarques ont été le point de départ des recherches actuelles.

§ III. — *Formules générales.*

8. La seule chose que nous sachions sur les milieux doués de dispersion, c'est qu'ils peuvent admettre des mouvements simples tels qu'on les a définis plus haut. C'est donc à de pareils mouvements que nous devons ramener les questions que nous avons à résoudre.

Considérons une source lumineuse qui produit dans le milieu considéré un certain mouvement vibratoire. Nous admettrons que cette source occupe une position fixe; mais son intensité pourra être variable, soit par elle-même, soit par l'action de quelque mécanisme, comme cela a lieu, par exemple, dans la mesure de la vitesse de la lumière par la méthode de M. Fizeau.

Pour fixer les idées et simplifier les formules, nous considérerons, comme précédemment, un faisceau de rayons parallèles, ou, en d'autres termes, un mouvement par ondes planes et parallèles.

Soit, sur un plan fixe normal au faisceau, que nous prendrons pour origine des x,

$$\eta = \varphi(t)$$

l'équation du mouvement vibratoire produit par la source. Nous savons que ce mouvement se propage dans un certain sens, par exemple dans le sens des x positifs, et nous aurons l'expression du mouvement cherché si nous formons l'équation d'un mouvement se propageant dans le sens des x positifs, compatible avec la constitution du milieu, et se réduisant à $\varphi(t)$ pour $x = 0$.

D'après le théorème de Fourier, nous avons, quel que soit $\varphi(t)$, pour toutes les valeurs de t comprises entre o et une limite arbitraire $2T$,

$$(4) \qquad \varphi(t) = \sum \left(A_n \sin 2\pi \frac{t}{\theta_n} + B_n \cos 2\pi \frac{t}{\theta_n} \right),$$

en posant

$$\theta_n = \frac{2T}{n},$$

$$A_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} \varphi(t) \sin \frac{n\pi t}{T} \, dt,$$

$$B_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} \varphi(t) \cos \frac{n\pi t}{T} \, dt,$$

et donnant à n les valeurs o, 1, 2, 3, ... jusqu'à l'infini (¹).

Si les limites o et $2T$ sont éloignées du temps actuel, où nous étudions la propagation du mouvement, tout se passera comme si la relation (4) subsistait pour toute valeur de t, car les phénomènes actuels ne peuvent dépendre, ni des mouvements qui ont existé à une époque éloignée, ni de ceux qui se produiront par la suite.

(¹) Par exception, pour $n = 0$, le terme correspondant doit être multiplié par $\frac{1}{2}$. Voir les Traités de Calcul intégral, et notamment celui de Duhamel, Chap. XVIII.

9. Considérons le mouvement simple

$$\eta = A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right) + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right).$$

Ce mouvement, qui se propage dans le sens des x positifs, est un mouvement possible dans notre milieu si λ_n et θ_n satisfont à l'équation $f(\lambda, \theta) = 0$, qui caractérise ce milieu. D'après le principe de la superposition des petits mouvements, l'équation

$$(5) \quad \eta = \sum\left[A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right) + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right)\right]$$

représentera aussi un mouvement possible, pourvu que chacun des mouvements simples qui le forment par leur superposition satisfasse aussi à l'équation précédente. Ce mouvement (5), d'après l'égalité (4), se réduit à $\varphi(t)$ pour $x = 0$, et satisfait aux autres conditions posées : c'est donc l'équation du mouvement cherché.

Si nous regardons $\varphi(t)$ comme arbitraire, l'équation (5) sera donc l'équation générale des mouvements par ondes planes se propageant dans le sens des x positifs, qui sont compatibles avec la constitution de notre milieu.

§ IV. — *Lumière sensiblement homogène.*

10. Dans la généralité des mouvements représentés par l'équation (5), nous devons, pour que nos calculs répondent à la réalité physique, choisir ceux qui constituent de la lumière *sensiblement homogène*. En effet, le problème qui nous occupe, c'est la propagation de pareils rayons, et, plus particulièrement, la manière dont se transporte l'intensité lumineuse dans un faisceau de rayons sensiblement homogènes. Il est bien clair que, dans un milieu doué de dispersion, c'est seulement avec de pareils rayons qu'on peut obtenir un résultat bien défini.

Nous allons montrer que *la condition nécessaire et suffisante pour que l'équation* (5) *représente des rayons sensiblement homogènes, c'est que les coefficients* A_n *et* B_n *n'aient de valeurs sensibles que pour des valeurs de* θ_n *très peu différentes les unes des autres.*

11. Supposons que le mouvement (5) soit analysé au moyen d'un spectroscope. Les rayons seront sensiblement homogènes s'il n'y a de lumière dans le spectre qu'au voisinage d'un certain point P'. Nous allons voir que, pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que A_n et B_n ne soient différents de zéro que pour les valeurs de θ_n voisines de la période vibratoire θ' du mouvement simple qui viendrait former son foyer en P'.

Considérons un point quelconque P du spectre, et un des mouvements simples qui forment le mouvement (5), tel que

$$\eta = A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right) + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n}\right).$$

Si ce mouvement existait seul, l'équation du mouvement au point P serait

$$\eta = p_n\left[\quad A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right) \right.$$
$$\left. + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right)\right],$$

p_n et q_n désignant des fonctions de θ_n, que l'on calculerait par les formules ordinaires de la théorie ondulatoire. Dès lors l'équation du mouvement réel au point P sera

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} \eta = \sum \Big\{ p_n \Big[\quad & A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right) \\ & + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right)\Big]\Big\}. \end{aligned} \right.$$

Nous savons que p_n n'est différent de zéro que lorsque

θ_n est très voisin de la période du mouvement simple qui viendrait former son foyer en P. Il en résulte immédiatement que la condition énoncée plus haut est suffisante, car, si elle est réalisée, η ne sera différent de zéro qu'au voisinage du point P'.

Il reste à montrer que cette condition est nécessaire.

Calculons la valeur moyenne m de η^2 au point P, entre les limites de temps 0 et 2T; il vient

$$m = \frac{1}{2T}\int_0^{2T} \eta^2\, dt.$$

D'après l'équation (6), cette intégrale est une somme de termes de la forme

$$\begin{aligned}\int_0^{2T} p_n \Big[& A_n \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right) \\ & + B_n \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_n} - \frac{x}{\lambda_n} + q_n\right)\Big] \\ \times p_{n'} \Big[& A_{n'} \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta_{n'}} - \frac{x}{\lambda_{n'}} + q_{n'}\right) \\ & + B_{n'} \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta_{n'}} - \frac{x}{\lambda_{n'}} + q_{n'}\right)\Big]\, dt.\end{aligned}$$

En effectuant le calcul, on voit aisément que cette expression est égale à zéro pour $n \lesseqgtr n'$, et à

$$T p_n^2 (A_n^2 + B_n^2)$$

pour $n = n'$. Il vient donc

$$m = \tfrac{1}{2}\Sigma[p_n^2(A_n^2 + B_n^2)].$$

Mais, par hypothèse, η est toujours nul, sauf au voisinage du point P'; par suite, il en est de même de m. Supposons que l'un quelconque des coefficients A_n ou B_n (ceux qui correspondent à θ_n voisin de θ' étant exceptés)

soit différent de zéro ; comme il y a toujours un point du spectre où p_n n'est pas nul, m serait différent de zéro en ce point. Il faut donc que l'on ait $A_n = B_n = 0$, sauf pour les valeurs de θ_n voisines de θ', ce qui démontre la proposition énoncée.

Si ces conditions étaient remplies seulement d'une manière approchée, nous aurions une solution approximative en ne tenant pas compte de ces termes, qui seraient négligeables vis-à-vis du mouvement principal.

§ V. — *Discussion des formules générales.*

12. Nous venons de voir que l'équation (5) est l'équation générale des rayons sensiblement homogènes, pourvu qu'on n'ait à considérer que des valeurs de θ_n très peu différentes les unes des autres. Soient θ une de ces valeurs, prise arbitrairement, et λ la longueur d'onde correspondante. En posant

$$\alpha_n = 2\pi\left(\frac{1}{\theta_n} - \frac{1}{\theta}\right), \qquad \beta_n = 2\pi\left(\frac{1}{\lambda_n} - \frac{1}{\lambda}\right)$$

et

$$f_1(x, t) = \Sigma[A_n \cos(\alpha_n t - \beta_n x) - B_n \sin(\alpha_n t - \beta_n x)],$$
$$f_2(x, t) = \Sigma[A_n \sin(\alpha_n t - \beta_n x) + B_n \cos(\alpha_n t - \beta_n x)],$$

l'équation (5) s'écrit

$$\eta = f_1(x, t) \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda}\right) + f_2(x, t) \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

ou bien

$$(5') \qquad \eta = F(x, t) \sin 2\pi\left[\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda} + \chi(x, t)\right],$$

en posant

$$F(x, t) = \pm\sqrt{[f_1(x, t)]^2 + [f_2(x, t)]^2},$$
$$\chi(x, t) = \text{arc tang}\,\frac{f_2(x, t)}{f_1(x, t)}$$

et choisissant le signe de $F(x, t)$ de manière à rendre identiques les deuxièmes membres de (5) et de (5').

Cette équation (5') représentera donc des rayons sensiblement homogènes, si, pour tous les termes dont on a à tenir compte, α_n et β_n sont très petits vis-à-vis de $\frac{1}{\theta}$ et de $\frac{1}{\lambda}$.

Nous allons étudier les propriétés du mouvement (5') dans ces conditions, ou, en d'autres termes, les limites vers lesquelles tendent ces propriétés quand les rayons se rapprochent de plus en plus de l'homogénéité parfaite.

13. Si les quantités α_n et β_n tendent vers zéro, il en est de même des dérivées de $F(x, t)$ et de $\chi(x, t)$ par rapport à x ou à t. Ainsi, lorsque le mouvement (5') tend vers l'homogénéité parfaite, il se rapproche indéfiniment d'un mouvement simple tel que (1), c'est-à-dire qu'en un point et à un instant quelconque il se confond sensiblement, pour des intervalles de plus en plus étendus, avec un mouvement simple dont l'amplitude et la phase seraient convenablement choisies.

Il en résulte donc que la vitesse de propagation de chaque onde tend vers la limite $W = \frac{\lambda}{\theta}$, et que l'intensité lumineuse I, ou force vive du mouvement vibratoire, se rapproche indéfiniment de la valeur qu'elle aurait pour un mouvement simple

$$I = \frac{1}{2}\left[\frac{2\pi}{\theta}F(x, t)\right]^2.$$

Remarquons en passant qu'un pareil mouvement n'admet de variation brusque ou rapide, ni d'amplitude, ni de phase. Un mouvement formé d'un petit nombre d'ondes, fussent-elles parfaitement égales, n'est donc pas de la lu-

mière homogène au point de vue de l'analyse spectrale, qui est le véritable point de vue physique ([1]).

Il faut remarquer d'ailleurs que les variations d'intensité produites artificiellement, quelque rapides qu'elles soient, sont encore extrêmement lentes vis-à-vis des périodes vibratoires, et qu'elles ne sont pas de nature à altérer l'homogénéité du mouvement lumineux produit par la source considérée. Dans le cas contraire, on aurait un phénomène analogue aux *sons de variation* ([2]).

14. Nous allons maintenant étudier de plus près ce mouvement (5').

Ondes et vibrations. — Soient (x) et $\left(x+\frac{\lambda_0}{2}\right)$ deux points consécutifs où η est nul au temps t. Ces deux points comprennent entre eux une demi-ondulation, et λ_0 *est la longueur d'onde au point* (x) *et au temps* t. Nous avons

$$2\pi\left[\frac{t}{\theta}-\frac{x}{\lambda}+\chi(x,t)\right]=m\pi,$$

$$2\pi\left[\frac{t}{\theta}-\frac{x+\frac{\lambda_0}{2}}{\lambda}+\chi\left(x+\frac{\lambda_0}{2},t\right)\right]=(m-1)\pi,$$

m étant un nombre entier quelconque ; d'où il vient

$$\frac{1}{\lambda_0}=\frac{1}{\lambda}-\frac{d\chi(x,t)}{dx}. \tag{7}$$

En définissant de même *la durée* θ_0 *de la vibration au*

([1]) Pour plus de détails sur cette question, je renverrai le lecteur à un travail déjà cité (*Journal de Physique*, 1886). Les considérations élémentaires de l'Optique suffisent seules à montrer que, si l'on considère en particulier l'analyse spectrale faite au moyen d'un réseau, la durée du mouvement est aussi nécessaire que l'égalité des ondes, pour que le mouvement lumineux donne un spectre très limité.

([2]) Voir les *Traités d'Acoustique*, et notamment celui de M. J. Violle, p. 257.

point (x) *et au temps t*, on trouve également

$$(8) \qquad \frac{1}{\theta_0} = \frac{1}{\theta} + \frac{d\chi(x, t)}{dt}.$$

Supposons maintenant que le point (x), où η est nul au temps t, se déplace de telle sorte qu'en ce point mobile on ait constamment $\eta = 0$. Sa vitesse W_0 sera *la vitesse de l'onde au point* (x) *et au temps t*. Soit $(x + dx)$ ce point au temps $t + dt$; on a

$$\frac{dt}{\theta} - \frac{dx}{\lambda} + \frac{d\chi(x, t)}{dt} dt - \frac{d\chi(x, t)}{dx} dx = 0,$$

d'où

$$(9) \qquad W_0 = \frac{dx}{dt} = \frac{\frac{1}{\theta} + \frac{d\chi(x, t)}{dt}}{\frac{1}{\lambda} - \frac{d\chi(x, t)}{dx}} = \frac{\lambda_0}{\theta_0}.$$

Intensité lumineuse. — Cette intensité I_0, au point (x) et au temps t, est la valeur moyenne du carré de la vitesse vibratoire $\frac{d\eta}{dt}$ pendant l'intervalle de $t - \Delta t$ à $t + \Delta t$, Δt étant fort petit, mais comprenant cependant un grand nombre de vibrations (¹).

D'après l'équation (5′) et la formule (8), on a

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = &\left\{\frac{dF(x, t)}{dt} \sin 2\pi \left[\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda} + \chi(x, t)\right]\right\}^2 \\ &+ \left\{\frac{2\pi}{\theta_0} F(x, t \cos 2\pi \left[\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda} + \chi(x, t)\right]\right\}^2 \\ &+ \frac{2\pi}{\theta_0} F(x, t) \frac{dF(x, t)}{dt} \sin 4\pi \left[\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda} + \chi(x, t)\right]. \end{aligned}$$

(¹) Cette intensité, ainsi définie, est celle qu'on mesurerait au moyen d'une pile thermo-électrique, ou de tout autre appareil qui transformerait en chaleur la force vive du mouvement vibratoire. Comme il s'agit de rayons sensiblement homogènes, l'intensité, ainsi définie, se confond avec l'intensité optique des rayons, à un facteur constant près.

Si nous regardons $\frac{dF(x,t)}{dt}$ comme une quantité petite du premier ordre, il viendra donc, en négligeant des quantités petites du second ordre,

$$(10) \qquad I_0 = \frac{1}{2\Delta t}\int_{t-\Delta t}^{t+\Delta t}\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 dt = \frac{1}{2}\left[\frac{2\pi}{\theta_0}F(x,t)\right]^2.$$

Comme $\frac{2\pi}{\theta_0}$ est sensiblement égal à $\frac{2\pi}{\theta}$, l'intensité est simplement proportionnelle au carré de la fonction

$$F(x,t),$$

qui joue ici le même rôle que l'amplitude dans un mouvement simple, et qu'on peut, à tous les points de vue, regarder comme l'amplitude, lentement variable, du mouvement que nous considérons.

Il résulte donc de ces formules que les quantités λ_0, θ_0, W_0 et I_0 sont d'autant plus voisines de λ, θ, W et I que le mouvement est plus voisin de l'homogénéité, comme nous l'avions vu d'une autre manière.

§ VI. — *Propagation des ondes et de l'intensité lumineuse.*

15. La quantité $\alpha_n t - \beta_n x$ qui entre dans les formules précédentes peut s'écrire

$$\beta_n(Vt - x),$$

en posant

$$V = \frac{\alpha_n}{\beta_n} = \frac{d\frac{1}{\theta}}{d\frac{1}{\lambda}},$$

cette dernière expression étant formée au moyen de l'équation $f(\lambda, \theta) = 0$ qui caractérise le milieu considéré.

Par suite, les fonctions $F(x, t)$ et $\chi(x, t)$ ne dépendent que de la différence $Vt - x$, et nous pouvons les écrire sous la forme $F(Vt - x)$, $\chi(Vt - x)$. Il en résulte que si nous donnons à t un accroissement quelconque Δt, et à x un accroissement Δ_x tel qu'on ait $\frac{\Delta x}{\Delta t} = V$, ces fonctions conserveront les mêmes valeurs. On peut donc dire que les valeurs des fonctions F et χ se transportent sans altération, dans le sens des x positifs, avec la vitesse V.

On peut exprimer ce résultat sous une forme géométrique en disant que si l'une quelconque des fonctions F et χ est représentée, à un instant donné, par une certaine courbe, et si cette courbe se transporte sans déformation dans le sens des x positifs, avec la vitesse V, elle représentera encore la fonction à chaque instant.

16. *Vitesse de la lumière.* — L'intensité lumineuse étant proportionnelle au carré de l'amplitude $F(Vt - x)$ se transporte aussi avec la vitesse V. Ainsi V *est la vitesse de la lumière, ou vitesse de transport de l'intensité lumineuse pour des rayons de longueur d'onde* λ *ou de période* θ, telle qu'on la mesure par les méthodes directes qui mettent à profit des variations d'intensité.

On a d'ailleurs identiquement

$$V = \frac{d\frac{1}{\theta}}{d\frac{1}{\lambda}} = \frac{\lambda}{\theta} - \lambda\frac{d\frac{\lambda}{\theta}}{d\lambda} = W - \lambda\frac{dW}{d\lambda}.$$

Sous cette forme, on voit que l'on a $V = W$ pour un milieu sans dispersion, et $V \lesseqgtr W$ pour un milieu dispersif.

On sait que la vitesse de la lumière V est la même pour tous les rayons dans le vide; cette loi résulte, avec un haut degré d'approximation, des observations astronomiques. Les expériences directes faites dans l'air, milieu très peu différent, ont confirmé ce résultat.

On a donc, dans le vide,

$$\frac{d\frac{1}{\theta}}{d\frac{1}{\lambda}} = \text{K},$$

K étant une constante ; d'où il résulte

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\text{K}}{\lambda} + c \qquad \text{ou} \qquad \text{W} = \frac{\lambda}{\theta} = \text{K} + c\lambda,$$

c étant une constante arbitraire, sur laquelle ces phénomènes ne peuvent rien nous apprendre. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances sur les milieux élastiques, il paraît difficile que cette relation puisse être réalisée avec $c \gtrless 0$, et nous admettrons, suivant l'opinion commune, que le vide est un milieu sans dispersion, tout en remarquant qu'on ne peut plus regarder ce fait comme établi par la seule expérience.

17. *Variation des ondes.* — Nous allons examiner comment varie une onde quelconque pendant sa propagation. Soit A un point mobile tel qu'on ait constamment $\eta = 0$; soit (x') sa position au temps t'. Nous considérerons l'onde qui a son milieu au point A et qui se transporte avec lui. L'amplitude variant très lentement avec x aura sensiblement, pour tous les points de cette onde, la même valeur qu'au point A ; elle sera donc, au temps t',

$$\text{F}(\text{V}t' - x').$$

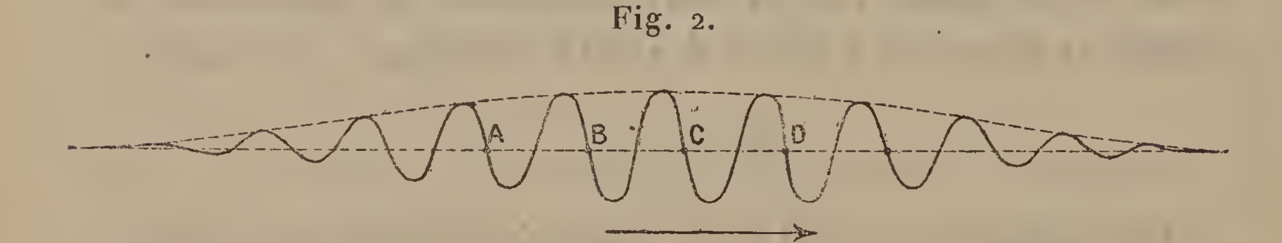
Au temps $t = t' + \Delta t$, le point A occupe la position $x = x' + \text{W}\,\Delta t$, et l'amplitude en ce point, qui est toujours exprimée par la formule générale $\text{F}(\text{V}t - x)$, sera donc

$$\text{F}[\text{V}(t' + \Delta t) - (x' + \text{W}\,\Delta t)] = \text{F}[\text{V}t' - x' + (\text{V} - \text{W})\,\Delta t].$$

L'amplitude de cette onde varie donc avec le temps, lorsque le milieu est doué de dispersion. Cette variation obéit à une loi très simple. L'onde que nous considérons possède, au temps t, l'amplitude que possédait, au temps t', l'onde dont le milieu occupait à cet instant la position $x = x' + (W - V)\Delta t$. Dans tous les milieux transparents, on a $W > V$, comme nous le verrons plus loin; ainsi *l'onde considérée prendra successivement les amplitudes que possèdent actuellement les ondes qui la précèdent, comme elle a eu antérieurement les amplitudes que possèdent actuellement les ondes qui la suivent.* A un instant donné, l'amplitude d'une onde est donc croissante ou décroissante, suivant qu'elle est précédée par une onde ayant une amplitude plus grande ou plus petite que la sienne; ces variations, d'après ce qui précède, sont toujours très lentes vis-à-vis de θ. Enfin, si le mouvement occupe une longueur limitée dans l'espace, chaque onde prend naissance à sa partie postérieure, et vient mourir à sa partie antérieure, fournissant ainsi une carrière limitée [1].

Ce mode de propagation, à peine plus complexe que celui des ondes persistantes des milieux sans dispersion, peut être compris sans calcul à l'aide d'une représentation géométrique (*fig.* 2). Représentons par une courbe en

Fig. 2.



trait plein les valeurs de η à un instant donné, et par une courbe ponctuée l'amplitude $F(Vt - x)$. Les ondes AB,

---

(1) C'est ainsi que les choses se passent dans une suite limitée d'ondes liquides.

BC, CD, ... sont tangentes à la courbe ponctuée. Ces points A, B, C, D, ... se transportent dans le sens de la flèche avec la vitesse W, tandis que la courbe ponctuée se transporte dans le même sens, sans déformation, avec une vitesse plus petite V. Cette courbe forme, en quelque sorte, un cadre mobile auquel doivent se conformer les ondes, et la variation de chaque onde avec le temps est la même que si les points A, B, C, D, ... restaient immobiles et que la courbe ponctuée se transportât, en sens inverse de la flèche, avec la vitesse W — V. Dès lors, les conséquences du calcul précédent sont immédiatement évidentes [1].

18. Ce que nous avons dit de la fonction $F(Vt - x)$ s'applique aussi à $\chi(Vt - x)$, qui détermine la longueur d'onde et la période vibratoire. Ces deux quantités se transportent donc de la même manière que l'amplitude, et, si elles ne sont pas exactement égales dans toute l'étendue du mouvement, chaque onde, en se propageant, varie de longueur et de période suivant la loi démontrée pour l'amplitude. Ces variations sont d'ailleurs moins intéressantes, puisqu'elles ne se produisent qu'entre des limites très resserrées.

Si nous considérions des rayons de polarisation variable, il résulte de ce qui précède que l'état de polarisation en un point et à un instant donnés se transporterait aussi de la même manière, avec la vitesse V. En effet, on aurait alors à considérer deux mouvements rectangulaires analogues à celui que nous avons étudié, et l'état de polarisation dépendrait de leur amplitude et de leur différence de phase, qui seraient déterminées par les fonctions F

---

(1) Nous n'avons figuré qu'un petit nombre d'ondes, mais il ne faut pas perdre de vue que ce nombre est toujours très grand pour des rayons sensiblement homogènes.

et χ. Ces fonctions ne dépendant que de $Vt - x$, tout ce qui précède serait aussi applicable à l'état de polarisation.

On voit donc, d'une manière générale, que *toutes les particularités observables, qui permettraient de prendre un point de repère sur le rayon considéré, se transportent avec la vitesse* V. C'est donc V qui est la vitesse de la lumière, telle qu'on pourrait la déterminer par des expériences quelconques, faites au moyen de rayons sensiblement homogènes et de direction constante.

Remarquons enfin qu'on peut étendre aisément ces résultats aux rayons qui ne forment pas un faisceau parallèle. Considérons, par exemple, un faisceau divergent émis par une source de très petites dimensions. Ici le mouvement simple dans le milieu sera celui que produirait la source si son mouvement vibratoire était lui-même un mouvement simple. La superposition de ces mouvements simples formera le mouvement réel dans le milieu, et les conclusions précédentes subsisteront, avec cette différence que l'amplitude se trouvera multipliée par le facteur $\frac{1}{R}$, R désignant la distance du point considéré à la source lumineuse [1].

§ VII. — *Calcul numérique de* V.

19. Soit V_0 la vitesse de la lumière dans le vide, milieu sans dispersion. Considérons un rayon de période θ ; soit λ_0 sa longueur d'onde dans le vide. Soient, dans un milieu dispersif, d'indice n, λ la longueur d'onde et V la vitesse de la lumière pour ce rayon.

---

[1] On trouvera, dans un travail déjà cité (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1882), une discussion plus complète au point de vue mathématique, et des calculs de seconde approximation.

Nous avons

$$V = \frac{d\frac{1}{\theta}}{d\frac{1}{\lambda}} = V_0 \frac{d\frac{1}{\lambda_0}}{d\frac{1}{\lambda}},$$

d'après la relation

$$V_0 = \frac{\lambda_0}{\theta}.$$

D'ailleurs l'équation

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

nous donne

$$\frac{d\frac{1}{\lambda}}{d\frac{1}{\lambda_0}} = n - \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda_0}.$$

Il vient donc

(11) $$\frac{V_0}{V} = n - \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda_0},$$

expression facile à calculer d'après les mesures de n. Comme $\frac{dn}{d\lambda_0}$ est négatif pour tous les milieux transparents, il en résulte la relation $V < \frac{V_0}{n}$ ou $V < W$. Ainsi la vitesse de la lumière, dans les milieux dispersifs, est plus petite que la vitesse des ondes.

Si l'on a représenté n par une formule de la forme

$$n = A\lambda_0^2 + B + \frac{C}{\lambda_0^2} + \frac{D}{\lambda_0^4} + \ldots,$$

A, B, C, D, ... étant des constantes, on aura

$$\frac{V_0}{V} = -A\lambda_0^2 + B + \frac{3C}{\lambda_0^2} + \frac{5D}{\lambda_0^4} + \ldots.$$

Le Tableau suivant donne le rapport $\frac{W}{V}$ pour l'air, l'eau

et le sulfure de carbone, et pour les deux extrémités et le milieu du spectre visible.

Raies de Fraunhofer.	Air.	Eau.	Sulfure de carbone.
A..............	1,00001	1,0090	1,033
D..............	1,00001	1,0134	1,062
H..............	1,00002	1,0263	1,191

On voit que, pour l'air et même pour l'eau, ce rapport est assez voisin de l'unité ; mais dans les milieux bien dispersifs, tels que le sulfure de carbone, la différence est assez notable, surtout pour les rayons les plus réfrangibles ([1]).

([1]) Les mesures d'indices sont empruntées à MM. Mascart et Van der Villigen.

RECHERCHES SUR L'ACTION DES PHOSPHATES ALCALINS SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES;

Par M. OUVRARD.

INTRODUCTION.

On connaît depuis longtemps la propriété que possède le sel de phosphore en fusion (métaphosphate de soude) de dissoudre les oxydes métalliques, en donnant des verres diversement colorés.

Cette propriété, utilisée pour l'analyse au chalumeau, lui est commune avec les autres phosphates alcalins, qui agissent encore de même sur quelques sels métalliques, convenablement choisis.

Quelques expérimentateurs ont déterminé la composition de plusieurs des produits qui se forment dans ces circonstances : leurs recherches ont surtout porté sur l'action du sel de phosphore.

Guyton de Morveau (1), puis Berzélius avaient constaté que la perle de sel de phosphore devient généralement opaque, quand elle a été saturée de certains oxydes.

Les composés cristallisés qui prennent alors naissance ont été étudiés d'abord par Emerson (2), ensuite par G. Rose (3). C'est ainsi que G. Rose obtint la tridymite par l'action du sel de phosphore sur la silice (4).

(1) Guyton de Morveau, *Gmelin Handbuch*, 6e éd., II, 1, 313, 489.

(2) Emerson, *Proceed. of the Am. Academy of Sciences and Arts*, t. VI, p. 476.

(3) G. Rose, *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 217, et t. CII, p. 397.

(4) G. Rose, *Berichte deut. chem. Gesells.*, 1869, p. 388.

Ebelmen (1) s'est servi, pour obtenir les spinelles, des phosphates alcalins concurremment avec le borax et l'acide borique.

M. Scheffer (2) a obtenu un phosphate double de zinc et de soude par l'action du sel de phosphore fondu sur l'oxyde ou le sulfate de zinc.

M. Wunder (3) a établi un procédé pour reconnaître divers oxydes sur la forme des cristaux qui prennent naissance dans la perle de sel de phosphore. Il a aussi examiné la composition des cristaux formés par le bioxyde d'étain et l'acide titanique.

M. A. Knop (4) a analysé les sels formés avec le métaphosphate de soude fondu, par les oxydes d'étain, de zirconium et l'acide titanique.

M. Jœrgensen (5) a donné la composition d'un phosphate de fer et de soude obtenu par fusion du métaphosphate de soude avec le sesquioxyde de fer.

M. Wallroth (6), dans un travail étendu sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes métalliques, a obtenu un certain nombre de sels doubles que nous retrouverons au cours de cette étude.

M. Troost (7) et moi, dans le but de vérifier l'analogie signalée par divers auteurs entre la thorine et la zircone, avons étudié les produits que l'on obtient en faisant agir,

---

(1) Ebelmen, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 211, et t. XXXIII, p. 34.

(2) Scheffer, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLV, p. 53.

(3) Wunder, *Journal für prakt. Chemie*, 2e série, t. I, p. 452, t. II, p. 206, t. IV, p. 339.

(4) A. Knop, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLVII, p. 363, et t. CLIX, p. 36.

(5) Jœrgensen, *Journal für prakt. Chemie*, 2e série, t. XVI, p. 342.

(6) K.-A. Wallroth, *Œfvers. of kongl. Vet. Akad. förh.*, 1883, Heft 3-4. — *Voir* aussi *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, 2e série, p. 316, et *Deut. Berich. Gesells.*, 1883, p. 3059.

(7) Troost et Ouvrard, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1422, et t. CV, p. 30.

à température élevée, sur ces bases et sur quelques-uns de leurs sels, les méta, les pyro et les orthophosphates de potasse et de soude.

J'ai pensé qu'un travail d'ensemble sur l'action de ces différents phosphates alcalins sur les oxydes métalliques des diverses familles présenterait quelque intérêt, en faisant connaître de nouvelles analogies chimiques entre leurs composés correspondants.

Ainsi, j'examinerai successivement leur action sur les oxydes alcalino-terreux, les oxydes de la série magnésienne, les terres rares, les sesquioxydes.

Dans certains cas, j'ai cru utile de les faire agir également sur les sels correspondants, chlorures, fluorures, phosphates ou sulfates, soit pour mieux établir certaines analogies, soit pour éclairer certaines réactions.

J'ai laissé de côté, pour le moment, les produits solubles qui se forment presque toujours, me bornant à indiquer leur présence.

Les phosphates alcalins que j'ai employés sont :

Le métaphosphate de potasse obtenu par calcination d'équivalents égaux de pyrophosphate de potasse anhydre et de phosphate d'ammoniaque;

Le métaphosphate de soude (hexamétaphosphate de Fleitmann et Henneberg) obtenu par calcination du sel de phosphore;

Les pyrophosphates de potasse et de soude obtenus par calcination des phosphates neutres de ces mêmes bases;

Le phosphate tribasique de potasse préparé en fondant équivalents égaux de pyrophosphate et de carbonate de potasse;

Le phosphate trisodique obtenu en faisant cristalliser le mélange d'équivalents égaux de soude pure et de phosphate neutre de soude.

Dans chaque cas, on commence par dissoudre l'oxyde dans le phosphate alcalin fondu, à une température généralement assez élevée, et l'on en ajoute autant qu'il s'en peut dissoudre. Ensuite, le mélange limpide est maintenu quelque temps à une température plus basse, pour favoriser la cristallisation au sein du mélange fondu, et l'on s'arrange pour que le refroidissement soit très lent. Pour avoir des cristaux plus nets, il est souvent utile de maintenir une partie de la masse fondue à une température moins élevée que le reste : le refroidissement et la cristallisation de certains sels, difficilement cristallisables, ont demandé jusqu'à quinze heures.

Nous avons recherché, dans la plupart des cas, si la cristallisation ne serait pas favorisée par l'addition d'un fondant qui n'agisse pas chimiquement sur le mélange. En effet, avec les phosphates seuls, on se trouve réduit souvent à cette alternative : ou bien d'employer peu d'oxyde, mais alors les produits obtenus sont tous solubles ; ou d'employer une quantité suffisante d'oxyde, et alors les cristaux sont confus et enchevêtrés.

Les chlorures alcalins remplissent ce but, mais ils agissent fréquemment sur la nature des produits obtenus. Nous avons été, par suite, amené à considérer ces nouveaux cas, et à étudier l'influence de la proportion des substances employées dans les réactions.

Quels que soient les soins que l'on prenne, la cristallisation de quelques-uns des produits dont nous allons parler est fort difficile, et certaines opérations ont dû être recommencées un grand nombre de fois, avant que l'on ait pu trouver les conditions permettant d'obtenir des composés homogènes au microscope et à l'analyse.

La plupart d'entre eux n'avaient pas encore été obtenus, du moins par voie sèche. Nous faisons exception pour les sels de la formule $PhO^5, 2MO, KO$, dont un certain

nombre avaient été préparés par M. H. Grandeau ([1]), en fondant les phosphates amorphes avec du sulfate de potasse, suivant une méthode due à H. Debray.

Nous avons donné les densités ainsi que les autres propriétés physiques et chimiques de ceux de ces sels qui nous ont paru les plus intéressants.

Les analyses ont été exécutées autant que possible par plusieurs méthodes pour le même produit, surtout en ce qui concerne le dosage de l'acide phosphorique. Nous indiquerons dans chaque cas les méthodes que nous avons suivies de préférence.

La potasse a presque toujours été dosée par le procédé de Corenwinder et Contamine, au formiate de soude, qui est d'un usage très commode dans les cas complexes que nous avons rencontrés. L'acide phosphorique a été dosé, d'une façon générale, par la méthode au molybdate, qui peut s'appliquer dans tous les cas.

Quant à la soude, nous n'avons pu la doser directement que dans un petit nombre de circonstances, que nous indiquerons au cours de cette étude.

Ce travail a été exécuté à la Faculté des Sciences, au laboratoire d'Enseignement et de Recherches. C'est avec la plus vive satisfaction que je saisis cette occasion de remercier M. Troost des bienveillants conseils et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis que je travaille sous sa direction. Qu'il me permette de lui faire agréer ici mes respectueux remerciements.

([1]) H. Grandeau, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, p. 193 et suiv.

I.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX : BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM.

Les métaux alcalino-terreux forment un groupe se séparant assez nettement, au point de vue des réactions qui nous occupent, des métaux qui vont suivre ; ils ne donnent avec le pyrophosphate de potasse que des *pyrophosphates*, tandis que tous les autres donnent des *orthophosphates*. Il faut employer l'orthophosphate de potasse pour obtenir, avec ces bases, des phosphates tribasiques. Il n'en est pas de même avec les phosphates de soude.

BARYUM.

Analyse. — Les produits obtenus avec la baryte ont été analysés de la manière suivante : la matière a été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, puis la baryte a été précipitée à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu. L'ébullition prolongée de la liqueur acide suffit, en général, pour amener l'acide phosphorique à l'état où il peut être précipité par la mixture magnésienne, c'est-à-dire à l'état d'acide orthophosphorique.

Dans la liqueur filtrée, on dose la potasse au moyen du chlorure de platine par le procédé Corenwinder et Contamine, après avoir évaporé à sec et chassé avec précaution les sels ammoniacaux.

Métaphosphate de potasse. — 1. La baryte anhydre se dissout aisément dans le métaphosphate de potasse fondu, en donnant un produit cristallisé en prismes orthorhombiques, qui est le pyrophosphate $PhO^5, 2BaO$ que l'on n'avait pas encore obtenu cristallisé à l'état anhydre.

Sa densité à 20° est 3,9.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour PhO^5, 2BaO.
Acide phosphorique....	31,53	31,46	31,70
Baryte...............	67,40	67,95	68,30
	98,93	99,41	100,00

2. L'addition de chlorure de potassium au mélange fondu fait varier la nature du produit.

On sait, en effet, d'après les expériences de Forchammer et de H. Sainte-Claire Deville, que l'on peut obtenir les chlorophosphates alcalino-terreux en fondant le phosphate métallique correspondant dans un chlorure alcalin.

Mais la formation du chlorophosphate dépend de la proportion de métaphosphate de potasse qui existe dans le mélange fondu : nous avons constaté que, si la proportion de métaphosphate de potasse est supérieure à environ 8 pour 100 du mélange, on a le composé PhO^5, 2BaO; si elle est inférieure à 8 pour 100, on a des cristaux de chlorophosphate mélangés aux cristaux du sel précédent.

M. Ditte ([1]) a signalé des faits du même genre à propos du phosphate de chaux. Nous y reviendrons plus loin.

Nous verrons, au courant de cette étude, la confirmation de ce fait, que la nature et la composition des produits obtenus dépendent de la proportion relative des substances mises en contact.

Pyrophosphate de potasse. — 1. La baryte se dissout en grande quantité dans le pyrophosphate de potasse fondu, mais en donnant surtout des phosphates doubles solubles dans l'eau. Les cristaux insolubles sont assez souvent opaques.

([1]) A. DITTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, p. 502.

En les examinant, on reconnait leur identité avec le produit précédent, identité confirmée par l'analyse.

2. Si l'on ajoute du chlorure de potassium au mélange fondu, les faits dont nous avons déjà parlé se reproduisent.

Nous remarquons seulement qu'il suffit de 5 pour 100 de pyrophosphate de potasse dans le mélange pour empêcher la formation du chlorophosphate.

D'après ce qui précède, nous pouvons facilement nous rendre compte des résultats que l'on obtiendra en employant soit le phosphate de baryte précipité, soit le chlorure de baryum.

Le phosphate de baryte amorphe se comporte avec le pyrophosphate de potasse comme la baryte anhydre et donne le pyrophosphate $PhO^5, 2BaO$.

Si l'on ajoute du chlorure de potassium, nous nous retrouvons dans le cas considéré précédemment, à cela près qu'une partie du pyrophosphate de potasse n'a pas été employée à former du pyrophosphate de baryte; on trouve qu'il suffit d'environ 4 pour 100 de phosphate alcalin pour empêcher la formation de chlorophosphate, la quantité de phosphate amorphe employée étant de 2 pour 100. Il est évident que, si cette quantité variait, il faudrait aussi faire varier la quantité de phosphate de potasse.

Avec le chlorure de baryum on a, soit le sel $PhO^5, 2BaO$, soit le chlorophosphate, suivant la proportion de chlorure de baryum employé.

Il a paru intéressant de chercher accessoirement l'action du pyrophosphate de potasse sur le sulfate de baryte.

Le sulfate de baryte se dissout avec facilité dans le pyrophosphate de potasse, en donnant du sulfate de potasse et un phosphate double soluble, sur lequel le sulfate alcalin réagit quand on reprend la masse par l'eau, en donnant

un précipité amorphe de sulfate de baryte. On peut enlever facilement ce sulfate amorphe par décantation et le séparer de la partie cristallisée.

Si la proportion de sulfate de baryte employé est inférieure à une certaine limite, environ 6 pour 100, tout se dissout quand on reprend par l'eau. Si elle est supérieure à 6 pour 100 et inférieure à une autre limite (environ 14 pour 100), on obtient le pyrophosphate $PhO^5, 2BaO$.

Enfin, si elle est supérieure à 14 pour 100, on obtient à la fois le sel $PhO^5, 2BaO$, soluble dans les acides, et du sulfate de baryte cristallisé, insoluble dans les acides, ce qui permet de l'isoler.

L'addition de chlorure de potassium fournit les mêmes produits, mais il faut se rappeler que le chlorure de potassium fondu dissout le sulfate de baryte, comme l'a montré M. Gorgeu.

Orthophosphate de potasse. — La baryte donne, avec le phosphate tribasique de potasse, soit le pyrophosphate $PhO^5, 2BaO$, soit l'orthophosphate $PhO^5, 2BaO, KO$, suivant les proportions employées.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2BaO, KO$.
Acide phosphorique....	26,24	26,15	26,27
Baryte................	56,36	55,90	56,24
Potasse	17,18	17,02	17,39
	99,78	99,07	100,00

Dendrites transparentes, dépolarisant la lumière.

G. Rose avait obtenu un produit répondant à la même formule, en fondant équivalents égaux de carbonate de potasse et de pyrophosphate de baryte; mais la matière qu'il avait ainsi préparée perdait toute sa potasse par lavages.

M. Ditte[1] a aussi obtenu ce produit par l'action de l'acide phosphorique sur le fluorure de baryum.

Enfin M. H. Grandeau[2] a essayé de préparer le même composé, mais l'a obtenu mêlé de sulfate de baryte et de phosphate amorphe qui l'ont empêché de déterminer sa formule.

Nous allons suivre pour les sels de soude une marche parallèle à celle décrite pour les sels de potasse.

Métaphosphate de soude. — 1. En opérant à une température peu élevée et en ne cherchant pas à dissoudre la plus grande quantité possible de baryte, on obtient des prismes du composé PhO^5, $2BaO$, identique, comme forme et comme composition, à celui que l'on obtient avec le métaphosphate de potasse.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2BaO$.
Acide phosphorique....	31,50	31,64	31,70
Baryte................	68,18	68,20	68,30
	99,68	99,84	100,00

2. Si l'on opère au rouge vif et que l'on sature de baryte le sel fondu, on obtient alors un produit formé de lamelles larges et transparentes, cubiques, légèrement altérables par l'eau bouillante qui les rend opaques, très solubles dans les acides étendus, ainsi que dans l'acide sulfurique concentré.

Elles répondent au phosphate tribarytique PhO^5, $3BaO$, qui n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé anhydre.

---

(1) A. Ditte, *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 794.

(2) H. Grandeau, *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. VIII, p. 295.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 3BaO$.
Acide phosphorique....	23,02	23,85	23,67
Baryte................	76,77	75,35	76,33
	99,79	99,20	100,00

Leur densité à 16° est 4,1.

Avec addition de chlorure de sodium, on peut obtenir soit l'un des sels précédents, soit un chlorophosphate, suivant la proportion de métaphosphate de soude.

Pyrophosphate de soude. — 1. Le pyrophosphate de soude pur, saturé de baryte au rouge, donne un mélange de prismes de $PhO^5, 2BaO$ et de lamelles du phosphate $PhO^5, 3BaO$, que l'on peut enlever par l'acide acétique étendu. Après élimination des lamelles, l'analyse montre que l'on a bien affaire au pyrophosphate $PhO^5, 2BaO$.

L'addition de 10 pour 100 de chlorure de sodium au mélange fondu empêche la formation des cristaux de pyrophosphate.

2. En saturant de baryte au rouge vif, on n'obtient que des lamelles de phosphate tribarytique.

Par l'addition de chlorure de sodium, on n'obtient plus que des lamelles, mêlées de chlorophosphate si la proportion de chlorure dépasse environ 85 pour 100.

Le phosphate de baryte amorphe se comporte comme la baryte anhydre et donne les mêmes produits.

Avec le chlorure de baryum, nous aurons soit l'orthophosphate $PhO^5, 3BaO$, soit le chlorophosphate, soit un mélange des deux, suivant les proportions.

Le sulfate de baryte se dissout purement et simplement dans le phosphate de soude sans être décomposé, et il cristallise par refroidissement.

Voici les résultats que nous a fournis l'analyse du produit, qui présentait, d'ailleurs, tous les caractères de la barytine: insolubilité dans les acides, forme cristalline, etc.

	Trouvé. I.	Calculé pour SO^3BaO.
Acide sulfurique	34,33	34,33
Baryte	65,68	65,67
	100,01	100,00

Orthophosphate de soude. — En fondant de la baryte dans le phosphate trisodique, même en excès, on obtient encore le phosphate $PhO^5, 3BaO$. Avec peu de chlorure de sodium, la cristallisation est améliorée; avec un excès de chlorure, on a le chlorophosphate.

Le phosphate trisodique étant difficilement fusible, on a été obligé d'opérer au four Leclercq au rouge blanc, ce qui ne permet pas de suivre attentivement les réactions.

La baryte nous fournit donc les deux phosphates simples $PhO^5, 2BaO$, $PhO^5, 3BaO$ et le phosphate double $PhO^5, 2BaO, KO$.

Tous nos efforts pour obtenir le sel $PhO^5, 2BaO, NaO$, décrit à l'état hydraté par plusieurs observateurs, ont été infructueux.

STRONTIUM.

Analyse. — La matière est dissoute dans l'acide nitrique étendu; l'acide phosphorique est précipité par le nitrate de bismuth à l'ébullition, suivant le procédé de M. Chancel. Après s'être débarrassé du bismuth par l'hydrogène sulfuré, on concentre la liqueur et l'on y précipite la strontiane soit par l'acide sulfurique et l'alcool, soit par le carbonate d'ammoniaque.

Dans la liqueur filtrée on dose la potasse ou la soude à l'état de sulfates, après avoir chassé l'alcool ou le carbonate d'ammoniaque.

Métaphosphate de potasse. — La strontiane anhydre se dissout dans le métaphosphate de potasse fondu et donne un produit cristallisé en lamelles hexagonales,

généralement brisées, identique à celui que l'on obtient par l'action du pyrophosphate de potasse, et répondant à la même formule PhO^5, SrO, KO.

L'addition de chlorure de potassium permet d'obtenir des cristaux plus nets et plus volumineux, mais sans changer le résultat.

Pyrophosphate de potasse. — La strontiane donne avec le pyrophosphate de potasse le pyrophosphate double PhO^5, SrO, KO, en larges lamelles hexagonales, transparentes, dérivant de l'octaèdre régulier.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, SrO, KO.
Acide phosphorique....	41,51	41,61	41,77
Strontiane............	30,32	30,92	30,59
Potasse	27,27	27,07	27,64
	99,10	99,60	100,00

Ces cristaux sont solubles dans les acides étendus.

Leur densité à 20° est 2,9.

Le chlorure de potassium favorise simplement la cristallisation. On obtient ainsi des cristaux volumineux, absolument semblables à ceux que nous étudierons à propos de la chaux.

Le phosphate de strontiane précipité donne, avec le pyrophosphate de potasse pur, le produit précédent.

Si l'on y ajoute du chorure alcalin, on obtient encore le même composé, tant que la quantité de chlorure est inférieure à environ 92 pour 100. Quand elle est supérieure à cette quantité, on voit apparaître des cristaux de chlorophosphate.

Le sulfate de strontiane se dissout dans le pyrophosphate de potasse, en donnant des prismes orthorhombiques, présentant des sections rectangulaires à extinctions longitudinales, très nets.

Ils répondent à la formule $PhO^5, 2SrO$.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2SrO$.
Acide phosphorique....	40,28	40,51	40,58
Strontiane............	59,60	59,26	59,42
	99,88	99,77	100.00

Leur densité à 20° est 3,4.

Orthophosphate de potasse. — La strontiane donne avec le phosphate tripotassique des cristaux absolument identiques d'aspect à ceux obtenus avec la baryte dans les mêmes conditions, et répondant à une formule semblable $PhO^5, 2SrO, KO$.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2SrO, KO$.
Acide phosphorique....	32,06	32,29	32,13
Strontiane............	46,24	46,10	46,60
Potasse...............	21,12	21,05	21,27
	99,42	99,44	100,00

Ces cristaux sont solubles dans les acides étendus.

M. H. Grandeau a essayé aussi de reproduire ce composé, comme il l'avait fait pour la baryte; mais sans pouvoir l'analyser, par suite de son mélange avec du sulfate de strontiane et du phosphate amorphe.

Métaphosphate de soude. — La strontiane se dissout dans le métaphosphate de soude en donnant, par saturation au rouge, des prismes orthorhombiques du composé $PhO^5, 2SrO$, identiques à ceux que nous avons déjà décrits.

Par l'addition de chlorure de sodium en quantité inférieure à environ 50 pour 100, on obtient les mêmes cristaux. Si la proportion dépasse 50 pour 100, on a de fines rosaces du composé $PhO^5, 2SrO, NaO$, que nous allons décrire plus loin.

Pyrophosphate de soude. — 1. La strontiane donne avec le pyrophosphate de soude le sel PhO^5, 2SrO que nous avons déjà étudié. Voici une analyse de ce produit :

	Trouvé. I.	Calculé pour PhO^5, 2SrO.
Acide phosphorique	40,54	40,58
Strontiane	59,14	59,42
	99,68	100,00

2. Par l'addition d'une quantité de chlorure de sodium supérieure à 50 pour 100, on obtient un produit en dendrites transparentes, se présentant sous la forme de rosaces à six branches, corrodées, dépolarisant la lumière.

Elles correspondent à la formule PhO^5, 2SrO, NaO.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, 2SrO, NaO.
Acide phosphorique	34,26	34,51	34,63
Strontiane	50,18	50,03	50,25
Soude	15,09	14,87	15,12
	99,53	99,41	100,00

Le phosphate de strontiane amorphe se comporte comme la strontiane. De même que nous l'avons vu pour la baryte, si par l'addition de chlorure de sodium la proportion de phosphate alcalin devient inférieure à une certaine limite, le produit PhO^5, 2SrO, NaO fait place à du chlorophosphate.

Le chlorure de strontium donne, avec un excès de pyrophosphate de soude, le pyrophosphate PhO^5, 2SrO, puis PhO^5, 2SrO, NaO, et enfin un chlorophosphate.

Le sulfate de strontiane se dissout, en donnant l'orthophosphate double PhO^5, 2SrO, NaO.

Nous remarquerons que le sulfate de baryte n'était que dissous et non décomposé par le phosphate de soude.

Orthophosphate de soude. — La strontiane ou son phosphate amorphe donnent avec le phosphate trisodique l'orthophosphate précédent PhO^5, $2SrO$, NaO.

Le chlorure de sodium donne les mêmes résultats qu'avec le pyrophosphate de soude.

CALCIUM.

Analyse. — Les combinaisons obtenues avec la chaux ont été analysées de la façon suivante :

La matière est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu; la liqueur est additionnée d'un excès d'acétate de soude ou d'ammoniaque, qui donne un léger précipité disparaissant par quelques gouttes d'acide acétique. Dans cette liqueur on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis on évapore à sec, on calcine légèrement pour chasser les sels ammoniacaux, et l'on fond le résidu avec du carbonate de soude pur.

Cette opération a pour but de ramener l'acide phosphorique à l'état d'acide orthophosphorique, pour le cas où il n'y serait pas déjà. On reprend par l'eau, on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique pour détruire le carbonate de soude en excès, puis on précipite l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

La potasse est dosée par le procédé Corenwinder et Contamine.

Métaphosphate de potasse. — La chaux donne avec le métaphosphate de potasse de belles lamelles transparentes, correspondant au pyrophosphate PhO^5, CaO, KO. Ces lamelles étant produites également dans les cas qui vont suivre, nous les décrirons à propos de l'action du pyrophosphate de potasse.

L'addition de chlorure de potassium ne change pas la nature du produit, elle favorise la cristallisation.

Pyrophosphate de potasse. — La chaux, ou son carbonate, se dissolvent avec facilité dans le pyrophosphate de potasse fondu en donnant le pyrophosphate PhO^5, CaO, KO, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour PhO^5, CaO, KO.
Acide phosphorique....	47,86	47,94	48,63
Chaux	19,00	19,40	19,18
Potasse	31,78	31,80	32,19
	98,64	99,14	100,00

Ce corps est isomorphe du composé correspondant de strontiane. Il cristallise en lamelles transparentes, dérivant de l'octaèdre régulier. Ces lamelles peuvent atteindre 5^{mm} de large ; elles sont quelquefois assez épaisses.

Leur densité à 20° est 2,7.

Elles sont très solubles dans les acides étendus.

L'addition de chlorure alcalin favorise la cristallisation, mais ne modifie pas la nature du produit, même quand il est employé en très grand excès.

Avec le phosphate de chaux amorphe, le résultat est différent. Le phosphate tricalcique fondu avec du pyrophosphate de potasse et du chlorure de potassium donne encore le sel PhO^5, CaO, KO tant que le pyrophosphate de potasse est, dans le mélange, en quantité supérieure à 6 pour 100; quand il est en quantité inférieure, on a de l'apatite, mélangée au produit précédent.

Nous admettons, dans cette expérience, que le phosphate de chaux est en excès, c'est-à-dire qu'il en reste une petite partie non dissoute, car, si l'on n'emploie que juste la quantité de phosphate de chaux qui peut se dissoudre dans le mélange, le nombre précédent change, et nous avons constaté que si, dans un mélange contenant 99 pour 100 de chlorure de potassium et 1 pour 100 de

phosphate de potasse, on n'ajoute exactement que la quantité de phosphate de chaux qui peut se dissoudre, on a encore le sel PhO^5, CaO, KO, sans formation d'apatite.

Le chlorure et le fluorure de calcium fournissent également le sel PhO^5, CaO, KO, puis un chloro ou fluophosphate, s'ils sont employés en excès.

L'apatite est aussi décomposée et donne le même sel.

Enfin le sulfate de chaux est totalement décomposé en donnant le même produit PhO^5, CaO, KO.

Orthophosphate de potasse. — La chaux ou son carbonate ont fourni avec le phosphate tripotassique des cristaux absolument analogues à ceux obtenus avec la baryte et la strontiane dans les mêmes conditions, et répondant à la même formule PhO^5, $2CaO$, KO.

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2CaO, KO$.
Acide phosphorique....	40,61	40,58	40,81
Chaux.................	32,36	32,43	32,18
Potasse...............	26,86	26,70	27,01
	99,83	99,87	100,00

Le phosphate de chaux fournit le même résultat. L'addition de chlorure de potassium produit les mêmes effets que précédemment.

Ce composé PhO^5, $2CaO$, KO a été déjà obtenu par M. H. Grandeau, par l'action du sulfate de potasse sur le phosphate de chaux à température élevée.

Métaphosphate de soude. — 1. M. Wallroth a obtenu par l'action de la chaux sur le sel de phosphore le pyrophosphate $9PhO^5$, $10CaO$, $8NaO$.

Nous avons répété cette expérience et constaté que, en ne cherchant pas à saturer de chaux le phosphate alcalin, on obtient des lamelles clinorhombiques, présentant des clivages selon g_1 et h_1 et répondant à la formule donnée.

La densité de ces cristaux à 20° est 2,7.

2. Si l'on opère à une température plus élevée et si l'on sature d'oxyde le dissolvant, on obtient le sel PhO^5, 2 CaO, NaO, dont nous allons parler plus loin.

Ainsi, en faisant varier la quantité d'oxyde et la température, on a deux sortes de produits différents.

Nous retrouverons ce fait dans l'action du métaphosphate de soude sur la plupart des oxydes métalliques. On peut presque toujours obtenir deux produits, dont l'un est celui que l'on obtient avec le pyrophosphate.

Pyrophosphate de soude. — 1. La chaux ou l'un quelconque de ses sels dissous dans un excès suffisant de pyrophosphate de soude donne des aiguilles clinorhombiques de l'orthophosphate double $2PhO^5$, 3CaO, 3NaO.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5$, 3 CaO, 3 NaO.
Acide phosphorique..	44,06	44,62	44,58
Chaux	27,66	27,06	26,37

La densité de ces cristaux est 2,1 à 20°.

Ils sont fusibles, et solubles dans les acides étendus.

2. L'emploi d'une quantité plus grande de chaux ou de phosphate de chaux permet d'obtenir l'orthophosphate PhO^5, 2CaO, NaO, dont nous avons déjà parlé à propos du métaphosphate de soude.

Ce produit se présente sous forme de cristaux dendritiques, de rosaces hexagonales analogues aux cristaux de la neige; ils dépolarisent la lumière. Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, 2 CaO, NaO
Acide phosphorique...	45,17	44,90	44,94
Chaux................	34,98	35,59	35,44

La densité des cristaux est 2,9 à 20°. Ils sont solubles dans les acides étendus.

L'addition de chlorure de sodium favorise la cristallisation. Le chlorure, le fluorure de calcium, le sulfate et le phosphate de chaux donnent, comme nous l'avons dit, avec le pyrophosphate de soude en excès, l'orthophosphate double $2PhO^5, 3CaO, 3NaO$.

Mais si, au contraire, le sel de chaux est employé en quantité plus considérable, on obtient des résultats qui varient suivant la nature du sel.

Le sulfate de chaux donne, ainsi que le phosphate amorphe, le composé $PhO^5, 2CaO, NaO$.

Le chlorure de calcium donne d'abord l'orthophosphate

$$PhO^5, 2CaO, NaO,$$

puis des chlorophosphates. De sorte que, si l'on fond un mélange de pyrophosphate de soude et de chlorure de calcium, on peut avoir la série des composés suivants, selon que la quantité de chlorure augmente :

$$2PhO^5, 3CaO, 3NaO,$$
$$PhO^5, 2CaO, NaO,$$
$$PhO^5, 3CaO + \tfrac{1}{3}CaCl,$$
$$PhO^5, 3CaO + CaCl;$$

car on sait que la wagnérite de chaux peut être obtenue en fondant du phosphate de chaux avec un grand excès de chlorure de calcium.

Le phosphate de chaux amorphe donne les deux premiers sels du Tableau précédent.

Par l'addition de chlorure de sodium, on obtient encore le deuxième sel, ainsi que l'a montré M. Ditte, tant que la proportion de phosphate de soude qui existe dans le mélange est supérieure à 11 pour 100, la quantité de phosphate de chaux étant 2 pour 100. Si le phosphate de soude est

en proportion moindre que 11 pour 100, on obtient un mélange du produit précédent et d'apatite.

Si la quantité de phosphate de chaux employée diffère de 2 pour 100 du poids total, les nombres trouvés devront nécessairement varier, ainsi que nous l'avons montré pour la potasse, par suite de la formation d'une quantité variable de chlorure de calcium qui entre dans la réaction.

Le fluorure de calcium se comporte comme le chlorure.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne avec la chaux ou ses sels les mêmes composés que le pyrophosphate de soude :

$$PhO^5, 3CaO, 3NaO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2CaO, NaO.$$

En résumé, nous voyons que, dans le groupe des oxydes alcalino-terreux, la baryte se sépare nettement de la chaux et de la strontiane par sa plus grande difficulté à former des sels doubles avec les alcalis, tandis que la chaux ne donne que des sels doubles.

La strontiane est intermédiaire aux deux autres.

Il résulte également de la comparaison des sulfates que celui de baryte n'est pas décomposé par le pyrophosphate de soude, mais l'est par le pyrophosphate de potasse.

Les sulfates de strontiane et de chaux sont décomposés par les deux.

II.

SÉRIE MAGNÉSIENNE : MAGNÉSIUM, MANGANÈSE, ZINC, CADMIUM, NICKEL, COBALT.

Les métaux de cette série donnent des orthophosphates avec les pyrophosphates alcalins, ce qui les distingue des métaux alcalino-terreux.

De plus, ils donnent tous avec les phosphates de soude

des composés de la formule PhO^5, MO, 2NaO, que nous ne retrouverons pas ailleurs.

MAGNÉSIUM.

Analyse. — Les composés obtenus avec la magnésie ont été analysés d'une façon fort simple : on les dissolvait dans l'acide chlorhydrique étendu, d'où l'ammoniaque précipitait à la fois l'acide phosphorique et la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Après filtration on ajoutait, s'il était nécessaire, du sulfate de magnésie pour précipiter l'acide phosphorique en excès.

Dans les cas où l'acide phosphorique se trouvait à l'état d'acide méta ou pyrophosphorique, on le ramenait à l'état d'acide orthophosphorique, soit en faisant bouillir quelque temps la liqueur acide, soit en fondant le sel avec du carbonate de soude et reprenant le tout par l'eau acidulée, pour continuer comme précédemment.

Quand tout l'acide phosphorique et toute la magnésie étaient éliminés ensemble par l'ammoniaque, on a pu doser la potasse à l'état de sulfate.

Métaphosphate de potasse. — La magnésie dissoute dans le sel alcalin fournit un produit en prismes clinorhombiques, voisins de 100°, assez volumineux.

L'analyse montre que l'on a affaire à un métaphosphate double, analogue à ceux que Fleitmann et Henneberg ont obtenus avec la soude.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3PhO^5, 2MgO, KO$.
Acide phosphorique...	70,51	70,45	70,99
Magnésie.............	13,45	13,65	13,33
Potasse...............	15,29	15,31	15,68
	99,25	99,41	100,00

La densité de ces cristaux est 2,4 à 20°.

C'est le seul métaphosphate que nous ayons obtenu.

Pyrophosphate de potasse. — La magnésie ou son carbonate donnent des prismes à extinctions longitudinales, probablement orthorhombiques, du composé

$$PhO^5, 2MgO, KO.$$

Ces cristaux sont très solubles dans les acides.

Leur densité est 2,6 à 20°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2MgO, KO$.
Acide phosphorique...	44,84	44,24	44,94
Magnésie.............	25,26	24,92	25,32
Potasse...............	29,44	30,04	29,74
	99,54	99,20	100,00

Le chlorure de potassium facilite la cristallisation.

En l'absence de chlorures, le phosphate amorphe de magnésie se comporte comme l'oxyde. En présence de chlorure de potassium on a le sel précédent, puis un chlorophosphate.

Avec le chlorure de magnésium on aurait d'abord les mêmes produits, puis de la wagnérite, par l'emploi d'un grand excès de chlorure.

Orthophosphate de potasse. — Nous avons obtenu un orthophosphate répondant à la formule précédente

$$PhO^5, 2MgO, KO,$$

et ayant d'ailleurs le même aspect.

M. H. Grandeau a obtenu un sel de même formule.

Métaphosphate de soude. — De même que la chaux, la magnésie fournit deux sortes de produits, selon la température à laquelle on opère :

1. A température peu élevée, M. Wallroth a obtenu des prismes du pyrophosphate $9PhO^5, 10MgO, 8NaO$.

En répétant cette expérience, nous avons obtenu des prismes transparents, fortement maclés, présentant des extinctions obliques, probablement clinorhombiques.

La densité de ces cristaux est 2,7 à 20°.

Ils sont fusibles et solubles dans les acides étendus.

2. A une température plus élevée, on obtient l'orthophosphate PhO^5, MgO, 2NaO, en cristaux dendritiques, étoilés, transparents, probablement cubiques.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, MgO, 2NaO.
Acide phosphorique...	45,96	46,10	46,36
Magnésie............	12,85	12,70	13,06

Leur densité est 2,2 à 20°.

Pyrophosphate de soude. — La magnésie donne avec le pyrophosphate de soude le produit précédent

PhO^5, MgO, 2NaO.

Le chlorure de sodium ne change pas la nature du produit.

Avec le phosphate amorphe ou le chlorure de magnésium, on obtient des résultats identiques à ceux que nous avons signalés pour les sels de potasse.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne un produit différent du précédent. Les cristaux sont encore étoilés, mais ils agissent sur la lumière polarisée, et, quand on procède à leur analyse par la méthode que nous avons indiquée, on voit que toute la magnésie est précipitée, alors que les trois quarts seulement de l'acide phosphorique le sont.

La formule est $2PhO^5$, 3MgO, 3NaO, ainsi que le montre l'analyse :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5, 3MgO, 3NaO$.
Acide phosphorique..	47,87	48,01	48,14
Magnésie............	20,22	20,06	20,34

La densité de ces cristaux est 2,5 à 20°.

MANGANÈSE.

Nous plaçons ici le manganèse, parce qu'il donne des chlorophosphates comme le magnésium, tandis que le zinc et le cadmium, dont il se rapproche beaucoup, n'en donnent pas dans les mêmes conditions.

Analyse. — La méthode qui se présente le plus naturellement pour doser les composés du manganèse est la méthode de Gibbs, que l'on emploie généralement pour doser le manganèse, en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-manganésien.

Si l'acide phosphorique est à l'état tribasique, il suffit de dissoudre le sel à analyser dans l'acide chlorhydrique étendu, et l'on précipite l'acide phosphorique et le manganèse à l'ébullition, par l'ammoniaque, dans le rapport de $1^{éq}$ d'acide phosphorique pour $2^{éq}$ de protoxyde de manganèse. Ce mode de dosage est comparable à celui employé pour la magnésie, et il est plus rapide.

Quand l'acide phosphorique n'est pas à l'état tribasique, on l'y ramène en fondant le sel avec du carbonate de soude. Il se forme un peu de manganate de soude que l'on détruit en reprenant par l'acide chlorhydrique étendu, et en faisant bouillir quelques instants jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement rose, sans trace de coloration brune.

La potasse a été dosée à la façon ordinaire.

Métaphosphate de potasse. — 1. L'oxyde de manganèse (protoxyde, bioxyde, oxyde salin ou carbonate), employé sans excès, donne avec le métaphosphate de potasse

le pyrophosphate PhO^5, MnO, KO, correspondant à ceux que nous donneront le zinc et le cadmium.

Ce sont des prismes roses, brisés et très fortement maclés.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour PhO^5, MnO, KO.
Acide phosphorique....	45,75	46,08	46,28
Oxyde de manganèse...	23,50	23,26	23,11
Potasse..............	30,51	29,92	30,61
	99,76	99,26	100,00

Ils sont solubles dans les acides étendus. Leur densité est 3,1 à 20°.

2. L'oxyde de manganèse en excès donne avec le métaphosphate de potasse l'orthophosphate PhO^5, $2MnO$, KO, que nous allons retrouver plus bas.

Il est assez difficile d'avoir des cristaux du premier composé, parfaitement exempts de ceux du second.

Pyrophosphate de potasse. — Les divers oxydes de manganèse fournissent le sel PhO^5, $2MnO$, KO, en prismes roses, transparents, presque incolores par transparence, à extinctions longitudinales, probablement orthorhombiques. Leur densité est 3,2 à 20°.

Ils sont facilement solubles dans les acides étendus.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2MnO, KO$.
Acide phosphorique....	37,33	37,47	37,57
Oxyde de manganèse...	37,33	37,47	37,57
Potasse..............	24,56	24,34	24,86
	99,22	99,28	100,00

L'addition de chlorure de potassium favorise la cristallisation sans changer la nature du produit.

Le phosphate amorphe de manganèse donne le même

composé que l'oxyde, mais, par l'addition de chlorure de potassium en excès, on obtient un chlorophosphate.

Le chlorure de manganèse donne également le sel précédent; quand il est en excès, on obtient l'apatite de manganèse.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tripotassique fournit exactement les mêmes produits que le pyrophosphate.

Nous n'avons pas observé la formation nette de manganate de potasse, probablement à cause de l'action souvent réductrice des gaz et de la vapeur d'eau, du bec Bunsen employé au chauffage, peut-être aussi à cause des sels solubles de manganèse qui existent dans le mélange et qui détruisent le manganate quand on reprend par l'eau.

Métaphosphate de soude. — 1. M. Wallroth a obtenu avec l'oxyde de manganèse et le sel de phosphore le composé PhO^5, MnO, NaO.

Nous avons reproduit ce pyrophosphate sous forme de prismes assez volumineux, à extinctions obliques, très maclés, peut-être anorthiques.

Leur densité est 2,9 à 20°.

2. Un excès d'oxyde de manganèse permet d'obtenir le sel $PhO^5, 2MnO, NaO$, dont nous allons parler plus bas.

Pyrophosphate de soude. — Les résultats obtdnus sont identiques à ceux que nous obtiendrons dans les mêmes conditions avec le zinc et le cadmium.

1. En saturant incomplètement, on obtient le sel $PhO^5, MnO, 2NaO$, identique, comme forme cristalline, à ceux que nous donneront le zinc et le cadmium.

Ce sont des dendrites ou arborisations, se développant dans deux directions rectangulaires, et n'agissant pas sur la lumière polarisée.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, MnO, 2NaO$.
Acide phosphorique....	42,14	41,94	42,24
Oxyde de manganèse...	20,60	20,72	20,82

Leur densité est 2,7 à 20°.

2. En augmentant la proportion d'oxyde, on obtient le phosphate $PhO^5, 2MnO, NaO$, en prismes orthorhombiques, isomorphe des sels correspondants de zinc et de cadmium.

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2MnO, NaO$.
Acide phosphorique....	41,10	40,86	41,04
Oxyde de manganèse...	41,10	40,86	41,04
Soude.................	17,58	17,88	17,92
	99,78	99,60	100,00

Leur densité est 3,1 à 20°.

L'addition de chlorure de sodium fait obtenir le second composé à l'exclusion du premier.

Le phosphate de manganèse amorphe se comporte comme l'oxyde; l'emploi de chlorure alcalin donne naissance, d'abord au phosphate $PhO^5, 2MnO, NaO$, puis à un chlorophosphate.

Il en est de même du chlorure de manganèse.

Orthophosphate de soude. — Les résultats sont identiques aux précédents.

Nous n'avons pas plus constaté la formation de manganate dans le cas du phosphate trisodique que dans celui du phosphate tripotassique, et probablement pour les mêmes causes.

ZINC.

Analyse. — Les composés du zinc ont été analysés de deux façons différentes : 1° en les dissolvant dans l'acide nitrique étendu, précipitant l'acide phosphorique par le nitrate de bismuth, puis le zinc par le carbonate de soude, après élimination de l'excès de bismuth par l'hydrogène sulfuré; 2° en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu, et précipitant le zinc par l'hydrogène sulfuré en liqueur rendue acétique par l'acétate de soude; l'acide phosphorique est dosé par la mixture magnésienne.

La potasse est dosée par le procédé au formiate de soude.

Métaphosphate de potasse. — 1. L'oxyde de zinc donne avec le métaphosphate de potasse un produit assez difficile à obtenir, en cristaux généralement brisés, fortement maclés, dépolarisant la lumière, correspondant à la formule PhO^5, ZnO, KO.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour PhO^5, ZnO, KO.
Acide phosphorique....	44,31	44,26	44,66
Oxyde de zinc.........	25,51	25,32	25,78
Potasse...............	29,08	29,41	29,56
	98,90	98,99	100,00

2. Avec un excès d'oxyde de zinc, on obtient le sel suivant, que nous allons décrire à propos du pyrophosphate de potasse.

Pyrophosphate de potasse. — L'oxyde de zinc donne avec le pyrophosphate de potasse le sel $PhO^5, 2ZnO, KO$, sous forme de prismes clinorhombiques, à extinctions longitudinales et obliques.

L'addition de chlorure alcalin ne modifie rien.

	Trouvé. I.	II.	Calculé pour $PhO^5, 2ZnO, KO$.
Acide phosphorique...	35,47	34,91	35,5
Oxyde de zinc.........	41,13	41,28	41,0
Potasse...............	23,10	23,06	23,5
	99,70	99,25	100,0

Le phosphate de zinc amorphe donne les mêmes résultats.

L'addition de chlorure alcalin ne change pas le produit : nous n'avons pu obtenir de chlorophosphate de zinc, et le phosphate de zinc dissous dans le chlorure de potassium pur donne le sel précédent $PhO^5, 2ZnO, KO$.

Orthophosphate de potasse. — Les cristaux obtenus paraissent différer légèrement d'aspect; mais, à l'analyse, on leur trouve la même composition que pour ceux qui précèdent.

Métaphosphate de soude. — Quelques auteurs avaient déjà étudié l'action de l'oxyde de zinc sur le métaphosphate de soude fondu.

M. Scheffer avait obtenu $PhO^5, 2ZnO, NaO$, par l'emploi d'équivalents égaux de matière.

M. Wallroth avait eu, de son côté, le pyrophosphate PhO^5, ZnO, NaO.

Nous avons obtenu encore un autre sel, $PhO^5, ZnO, 2NaO$ et précisé les conditions qui permettent de les obtenir tous les trois.

1. *Sel* PhO^5, ZnO, NaO. — On l'obtient en dissolvant de l'oxyde de zinc de façon que la quantité employée ne dépasse pas 10 pour 100 du poids total. Si elle est inférieure à 4 pour 100, on n'a que des produits solubles.

Ce sel se présente sous forme de lamelles rectangulaires, orthorhombiques, à extinctions longitudinales, fortement maclées. La structure cristalline est peut-être complexe.

Leur densité est 3,1 à 20°.

2. *Sel* $PhO^5, ZnO, 2NaO$. — En employant une quantité d'oxyde supérieure à la précédente, mais inférieure à environ 20 pour 100, on obtient des feuilles de fougère, transparentes, dont nous donnerons plus loin l'analyse.

3. *Sel* $PhO^5, 2ZnO, NaO$. — On l'obtient en opérant à une température élevée, avec plus de 25 pour 100 d'oxyde de zinc, qui peut se dissoudre en grande quantité.

Nous en donnons plus loin l'analyse et la description.

Pyrophosphate de soude. — Nous avons obtenu avec le pyrophosphate de soude deux des phosphates doubles qui précèdent :

1. En dissolvant de l'oxyde ou du carbonate de zinc sans excès, on obtient le sel $PhO^5, ZnO, 2NaO$ en feuilles de fougère groupées suivant deux directions rectangulaires. Elles n'agissent pas sur la lumière polarisée, et semblent isomorphes du sel correspondant de magnésie.

Leur densité est 2,8 à 20°.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, ZnO, 2NaO$.
Acide phosphorique...	39,96	40,51	40,75
Oxyde de zinc	23,28	23,40	23,53

2. Si l'on augmente la quantité d'oxyde de zinc dissous, on obtient le sel $PhO^5, 2ZnO, NaO$, en prismes orthorhombiques, très nets, à extinctions longitudinales.

Voici les résultats des analyses :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2ZnO, NaO$.
Acide phosphorique...	38,64	38,27	38,55
Oxyde de zinc........	44,32	44,40	44,53

Leur densité est 3,3 à 20°.

Ils sont solubles dans les acides étendus.

L'action du chlorure de sodium est intéressante : elle ramène le premier composé au second. En fondant un mélange de phosphate de soude, d'oxyde de zinc et d'une quantité suffisante de chlorure de sodium, on obtient toujours le second composé.

Le phosphate trizincique donne les mêmes produits que l'oxyde. Un excès de chlorure alcalin entraîne la formation de l'orthophosphate $PhO^5, 2ZnO, NaO$.

Le phosphate de zinc, fondu avec du chlorure de sodium pur, donne $PhO^5, 2ZnO, NaO$, correspondant au produit obtenu avec le chlorure de potassium.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne avec l'oxyde, le carbonate ou le phosphate de zinc, le sel $PhO^5, ZnO, 2NaO$.

La présence du chlorure de sodium peut modifier les résultats, et faire obtenir le sel $PhO^5, 2ZnO, NaO$, comme pour le pyrophosphate de soude.

CADMIUM.

Le cadmium se comporte comme le zinc dans toutes ces réactions, mais les produits ne sont pas tous isomorphes.

Analyse. — Les phosphates doubles formés par le cadmium avec les alcalis ont été analysés de la manière suivante :

La matière ayant été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, le cadmium a été précipité par l'hydrogène sulfuré en liqueur faiblement acide. Le cadmium est pesé soit à l'état de sulfure, sur filtre taré, soit plutôt à l'état de sulfate, ce qui donne des résultats plus exacts.

Dans la liqueur filtrée, débarrassée de l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, on dose par la mixture magnésienne l'acide phosphorique, après l'avoir au besoin fait passer à l'état d'acide orthophosphorique, par évaporation à sec et fusion en présence d'un excès de carbonate de soude.

Métaphosphate de potasse. — 1. L'oxyde de cadmium fournit le pyrophosphate PhO^5, CdO, KO, correspondant à celui de zinc, en cristaux assez développés, mais brisés et trop fortement maclés pour qu'on puisse déterminer aisément leur système.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, CdO, KO.
Acide phosphorique...	38,75	38,64	39,01
Oxyde de cadmium....	34,90	34,92	35,17
Potasse...............	25,60	25,48	25,82
	99,25	99,04	100,00

2. L'emploi d'un excès d'oxyde de cadmium permet d'obtenir l'orthophosphate PhO^5, $2CdO$, KO, que nous allons retrouver plus bas.

Pyrophosphate de potasse. — L'oxyde ou le carbonate de cadmium donnent des prismes à extinctions constamment obliques, probablement anorthiques; leur formule est PhO^5, $2CdO$, KO, ainsi que l'analyse nous le montre.

Ils sont très solubles dans les acides étendus.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2CdO, KO$.
Acide phosphorique...	28,35	28,90	28,63
Oxyde de cadmium....	51,96	51,55	51,97
Potasse...............	19,09	19,38	19,20
	99,40	99,83	100,00

Leur densité est 3,8 à 20°.

De même que pour le zinc, l'addition de chlorure de potassium ne change pas les résultats.

Ce que nous avons dit pour le phosphate de zinc peut se répéter textuellement pour le phosphate de cadmium : il ne s'est pas formé de chlorophosphate.

Orthophosphate de potasse. — Les résultats sont identiques à ceux qui précèdent. On obtient toujours l'orthophosphate PhO^5, $2CdO$, KO.

Métaphosphate de soude. — 1. L'oxyde de cadmium a fourni à M. Wallroth le sel PhO^5, CdO, NaO, analogue à celui qu'il avait obtenu avec l'oxyde de zinc.

Nous l'avons reproduit en dissolvant l'oxyde de cadmium en faible proportion, environ 8 pour 100, dans le phosphate alcalin fondu au rouge.

La cristallisation est lente; elle a lieu au rouge très sombre, et donne des cristaux assez développés, semblables à ceux obtenus avec le zinc.

2. Nous avons réussi à préparer avec l'oxyde de cadmium les deux autres sels, PhO^5, CdO, $2NaO$ et PhO^5, $2CdO$, NaO, en employant pour le premier une proportion d'oxyde inférieure à 20 pour 100.

3. Le deuxième s'obtient à température plus élevée, avec une plus forte proportion d'oxyde de cadmium.

Nous décrirons ces deux produits à propos du pyrophosphate de soude.

Pyrophosphate de soude. — 1. L'oxyde de cadmium étant employé en quantité ménagée, on obtient le composé PhO^5, CdO, $2NaO$, en dendrites cubiques, identique comme forme au sel de zinc correspondant.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	PhO^5, CdO, $2NaO$.
Acide phosphorique...	36,20	36,13	35,99
Oxyde de cadmium....	32,46	32,70	32,49

2. Si la quantité d'oxyde dissous augmente, on obtient le sel PhO^5, $2CdO$, NaO, en prismes semblables à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'oxyde de zinc.

Leur densité est 4,1 à 20°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2CdO, NaO$.
Acide phosphorique...	29,51	29,70	29,91
Oxyde de cadmium....	55,22	55,34	55,55

Le chlorure de sodium agit encore ici comme dans le cas du zinc. Le phosphate de cadmium se comporte comme celui de zinc.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne avec l'oxyde ou le carbonate, ou le phosphate de cadmium, le phosphate PhO^5, CdO, 2NaO.

Il donne PhO^5, 2CdO, NaO par addition d'une quantité suffisante de chlorure alcalin.

COBALT.

Analyse. — Pour analyser les composés du cobalt, on les dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute un excès d'acétate de soude, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, tout le cobalt est précipité, pourvu que la liqueur soit suffisamment étendue (2^{gr} d'oxyde par litre).

Le sulfure de cobalt est ensuite transformé en sulfate par les procédés connus et pesé à cet état.

Après élimination de l'hydrogène sulfuré par ébullition, on dose l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, suivant la méthode ordinaire.

La potasse a été dosée par le procédé Corenwinder et Contamine.

Métaphosphate de potasse. — 1. L'oxyde de cobalt nous a fourni avec le métaphosphate de potasse un produit en prismes roses, transparents, clinorhombiques; angles d'extinction environ 45°.

L'analyse répond à la formule $2PhO^5$, 3CoO, 3KO.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2PhO^5, 3CoO, 3KO$.
Acide phosphorique..	35,10	35,06	35,35
Oxyde de cobalt......	29,41	29,18	29,55
Potasse	34,86	34,74	35,10
	99,37	98,98	100,00

Leur densité est 2,9 à 20°.

Il est probable qu'il existe un composé moins basique, un pyrophosphate, par exemple; mais nous n'avons pu l'obtenir.

2. Un excès d'oxyde fournit le composé suivant.

Pyrophosphate de potasse. — On obtient le sel $PhO^5, 2CoO, KO$, en prismes transparents d'un beau bleu, à extinctions longitudinales, probablement orthorhombiques.

Leur densité est 3,5 à 20°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2CoO, KO$.
Acide phosphorique...	36,51	36,42	36,77
Oxyde de cobalt......	38,27	38,82	38,85
Potasse...............	24,09	24,10	24,38
	98,87	99,34	100,00

Le chlorure de potassium ne change pas les résultats.

Le phosphate de cobalt se comporte comme l'oxyde.

Avec le chlorure de potassium il donne le produit précédent sans chlorophosphate.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tripotassique ne nous a fourni que le sel $PhO^5, 2CoO, KO$, qui cristallise avec peine. Il faut employer pour l'obtenir une quantité considérable d'oxyde de cobalt.

Il ne diffère en rien du produit précédent.

Métaphosphate de soude. — 1. L'oxyde de cobalt fournit avec le métaphosphate de soude le pyrophosphate double

$$9PhO^5, 10CoO, 8NaO,$$

obtenu par M. Wallroth. Beaux prismes, très dichroïques, violet et rose, malheureusement trop maclés pour que le système ait pu être déterminé.

Leur densité est 3,2 à 20°.

2. Un excès d'oxyde de cobalt fournit l'orthophosphate

$$PhO^5, 2CoO, NaO.$$

Nous étudierons ce composé plus loin.

Pyrophosphate de soude. — 1. Le pyrophosphate de soude donne avec l'oxyde de cobalt les deux sels

$$PhO^5, CoO, 2NaO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2CoO, NaO,$$

correspondant à ceux obtenus avec le zinc et le cadmium.

Le premier s'obtient en employant relativement peu d'oxyde; il est isomorphe du sel de zinc correspondant.

Sa densité est 2,5 à 20°.

	Trouvé.		Calcule pour
	I.	II.	$PhO^5, CoO, 2NaO$.
Acide phosphorique....	41,50	41,52	41,75
Oxyde de cobalt.......	21,86	21,90	21,75

2. Le deuxième s'obtient par l'emploi d'un excès d'oxyde ou de chlorure alcalin.

Il se présente sous forme de prismes orthorhombiques, à extinctions longitudinales, et dont la densité est 3,6 à 20°.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2CoO, NaO$.
Acide phosphorique....	39,98	40,01	40,11
Oxyde de cobalt.......	42,16	42,58	42,38

Le phosphate de cobalt se comporte comme l'oxyde. Avec un excès de chlorure, on obtient le deuxième sel.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique nous a fourni avec l'oxyde de cobalt le phosphate

$$PhO^5, CoO, 2NaO,$$

identique comme forme et comme composition au premier des deux sels précédents.

NICKEL.

Le nickel donne avec les phosphates alcalins les mêmes composés que le cobalt.

Nous nous dispenserons de répéter pour le nickel ce que nous venons de dire pour le cobalt au sujet des procédés d'analyse, des produits obtenus, etc. Nous nous contenterons d'indiquer seulement les résultats analytiques.

Métaphosphate de potasse. — Le nickel donne avec le métaphosphate de potasse le sel $2PhO^5, 3NiO, 3KO$, pour lequel nous ferons les mêmes remarques qu'au sujet du composé correspondant du cobalt, dont il est isomorphe.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5, 3NiO, 3KO$.
Acide phosphorique...	35,64	35,28	35,35
Oxyde de nickel.......	29,12	29,34	29,55
Potasse...............	35,03	35,41	35,10
	99,79	100,03	100,00

Ce sont des prismes jaune de miel, clinorhombiques.

Leur densité est 2,9 à 20°.

Pyrophosphate de potasse. — Nous avons obtenu l'orthophosphate $PhO^5, 2NiO, KO$, en prismes jaunes, isomorphe du composé correspondant de cobalt.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2NiO, KO$.
Acide phosphorique....	36,45	36,58	36,77
Oxyde de nickel.......	38,89	38,70	38,85
Potasse...............	24,21	24,19	24,38
	99,55	99,47	100,00

Leur densité est 3,3 à 20°.

Orthophosphate de potasse. — Ce sel se comporte avec le nickel comme avec le cobalt.

Métaphosphate de soude. — Le sel de phosphore nous a donné les mêmes produits que pour le cobalt, à savoir :

1. Le composé $9PhO^5$, $10NiO$, $8NaO$, dû à M. Wallroth, isomorphe du sel correspondant de cobalt.

2. Ensuite le sel $PhO^5, 2NiO, NaO$ décrit plus loin.

Pyrophosphate de soude. — 1. Le pyrophosphate de soude donne le phosphate $PhO^5, NiO, 2NaO$, isomorphe de ceux de zinc et de cobalt.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, NiO, 2NaO$.
Acide phosphorique....	41,71	41,28	41,75
Oxyde de nickel.......	21,63	21,86	21,75

2. Il donne ensuite le sel PhO^5, $2NiO, NaO$ isomorphe du phosphate correspondant de cobalt.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $PhO^5, 2NiO, NaO$.
Acide phosphorique....	40,01	39,86	40,11
Oxyde de nickel.......	42,12	42,18	42,38

Densité 3,1 à 20°.

Le phosphate de nickel se comporte comme l'oxyde.

Orthophosphate de soude. — Il donne le phosphate

$$PhO^5, NiO, 2NaO,$$

déjà décrit.

Nous voyons que, dans les métaux de la série magnésienne, le magnésium se différencie par son métaphosphate double de potasse et par ses phosphates doubles de soude.

Le manganèse se rapproche du magnésium par ses chlorophosphates, et du zinc par ses phosphates doubles.

Le zinc et le cadmium donnent des produits identiques entre eux.

Le cobalt et le nickel forment, de leur côté, des composés isomorphes et de mêmes formules.

III.

GROUPE DE LA CÉRITE : CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME.

Les métaux de la cérite forment un groupe très homogène, donnant des produits de formules semblables, isomorphes, et que nous allons étudier successivement.

Les procédés d'analyse employés étant les mêmes, à peu de chose près, dans les trois cas, nous ne les décrirons qu'une fois.

Analyse. — Les phosphates doubles de cérium et de potasse ou de soude ont été décomposés par fusion avec cinq fois leur poids de carbonate de soude.

La masse reprise par l'eau abandonne l'oxyde de cérium, que l'on dose à l'état d'oxyde Ce^3O^4 après calcination à l'air.

Les oxydes de lanthane et de didyme ne se suroxydant pas, on a de suite le poids d'oxyde, sans calcul, dans le cas de ces deux métaux.

Dans la liqueur filtrée, on dose l'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

La potasse a été dosée suivant la méthode habituelle.

CÉRIUM.

Métaphosphate de potasse. — L'oxyde de cérium dissous dans le métaphosphate de potasse fondu donne, après refroidissement, des cristaux du phosphate $PhO^5, 3CeO$ ($Ce = 46,6$) ou PhO^5, Ce'^2O^3 ($Ce' = 70$).

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 3CeO$.
Acide phosphorique....	30,61	30,52	30,47
Oxyde de cérium.......	69,32	69,19	69,53
	99,93	99,71	100,00

Il faut, pour obtenir ce produit, employer une quantité suffisante d'oxyde, autrement tout se dissout.

Ce phosphate présente tous les caractères cristallographiques du phosphate tribasique de cérium, qui a été reproduit un trop grand nombre de fois pour que nous insistions davantage.

Nous n'avons pu obtenir d'autre composé avec le métaphosphate de potasse.

Pyrophosphate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse dissout l'oxyde de cérium en quantité assez considérable, et donne deux sortes de produits suivant la proportion d'oxyde employée :

1. En employant peu d'oxyde, on obtient le sel $PhO^5, 2CeO, KO$ ou $3PhO^5, 2Ce'^2O^3, 3KO$.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$PhO^5, 2CeO, KO$.
Acide phosphorique....	30,86	31,01	31,27
Oxyde de cérium.......	48,16	48,06	48,02
Potasse................	20,18	20,47	20,71
	99,20	99,54	100,00

Ce sont des prismes orthorhombiques, à axes peu écartés, paraissant hémimorphes.

Leur densité est 3,8 à 20°.

Ils sont solubles dans les acides.

2. Si la proportion d'oxyde augmente, ces cristaux sont mêlés de cristaux de phosphate tribasique de cérium, facilement séparables.

Le chlorure de potassium nuit à la production du phosphate double, en le transformant en phosphate simple : ainsi, en refondant dans du chlorure de potassium un culot obtenu en dissolvant de l'oxyde de cérium dans du phosphate de potasse, lequel culot repris par l'eau aurait donné du phosphate double, on n'obtient que du phosphate de cérium, d'ailleurs bien cristallisé.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tripotassique donne avec l'oxyde de cérium le sel $PhO^5, 2CeO, KO$.

Nous n'avons pu obtenir de sel plus chargé de potasse.

L'addition de chlorure de potassium produit le même effet que précédemment.

Métaphosphate de soude. — 1. M. Wallroth a obtenu avec le métaphosphate de soude et l'oxyde de cérium le composé $2PhO^5, 3CeO, NaO$ ou $2PhO^5, Ce'^2O^3, NaO$.

Nous avons obtenu le même produit.

2. En employant une plus forte proportion d'oxyde, nous avons obtenu le phosphate tribasique de cérium, facilement reconnaissable à son aspect et à sa forme cristalline.

Pyrophosphate de soude. — L'oxyde de cérium a fourni le sel $2PhO^5, 3CeO, 3NaO$ ou $2PhO^5, Ce'^2O^3, 3NaO$.

Aiguilles nettes, transparentes, dépolarisant la lumière.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5, 3CeO, 3NaO$.
Acide phosphorique..	35,30	35,08	35,50
Oxyde de cérium	41,42	41,51	41,25

Nous n'avons obtenu que ce composé avec le pyrophosphate de soude.

L'action du chlorure de sodium conduit à la formation du phosphate tribasique de cérium, comme dans le cas du phosphate de potasse, mais les cristaux sont moins nets.

Si l'on a un mélange fondu et limpide de phosphate alcalin et d'oxyde de cérium, et si à ce mélange l'on ajoute du chlorure de sodium, on voit le liquide se troubler, et il ne tarde pas à se déposer au fond du creuset des cristaux de phosphate de cérium.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate tribasique de soude donne, avec l'oxyde de cérium, le produit précédent.

L'action du chlorure de sodium est également la même.

LANTHANE.

L'oxyde de lanthane que nous avons employé a été extrait du mélange des azotates de lanthane et de didyme, dont on avait, au préalable, éliminé le cérium.

En traitant la solution des azotates par l'acide oxalique à l'ébullition, suivant la méthode de Marignac, et séparant les cristaux qui se déposent les premiers pendant le refroidissement, on obtient du didyme, tandis que le lanthane reste en solution.

En réitérant un certain nombre de fois cette opération, on obtient un oxyde de lanthane qui est parfaitement blanc après calcination, et dont la solution nitrique ne présente plus trace des bandes d'absorption du didyme.

Pour l'analyse, nous avons suivi la méthode indiquée à propos du cérium.

Métaphosphate de potasse. — L'oxyde de lanthane donne avec le métaphosphate de potasse le phosphate $PhO^5, 3LaO$ ($La = 46$) ou PhO^5, La'^2O^3 ($La' = 69$) déjà observé plusieurs fois.

Il est isomorphe du phosphate de cérium, mais il s'en distingue parce qu'il est incolore, tandis que ce dernier est jaunâtre.

	Trouvé.	Calculé pour $PhO^5, 3LaO$.
Acide phosphorique............	30,27	30,48
Oxyde de lanthane.............	69,24	69,52
	99,51	100,00

Pyrophosphate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse donne également avec le lanthane les deux composés que nous avons obtenus avec le cérium.

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $PhO^5, 2LaO, KO$.
Acide phosphorique...	30,96	30,89	31,07
Oxyde de lanthane....	48,06	48,03	48,36
Potasse..............	20,26	20,20	20,57
	99,28	99,12	100,00

Le produit est identique au sel correspondant de cérium. Ces cristaux sont solubles dans les acides, comme ceux de cérium.

Le chlorure de potassium, employé en excès, les transforme en cristaux du phosphate tribasique de lanthane.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tripotassique donne aussi avec l'oxyde de lanthane le phosphate précédent $PhO^5, 2LaO, KO$.

Métaphosphate de soude. — Nous avons obtenu avec le lanthane les mêmes produits qu'avec le cérium, à savoir :

1. Le phosphate

$$2PhO^5, 3LaO, NaO \quad \text{ou} \quad 2PhO^5, La'^2O^3, NaO,$$

déjà obtenu par M. Wallroth.

Il est isomorphe du sel correspondant de cérium.

2. Le phosphate tribasique $PhO^5, 3LaO$.

Pyrophosphate de soude. — L'oxyde de lanthane donne le sel $2PhO^5, 3LaO, 3NaO$ ou $2PhO^5, La'^2O^3, 3NaO$, absolument semblable à celui de cérium.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5, 3LaO, 3NaO$.
Acide phosphorique...	35,36	35,41	35,50
Oxyde de lanthane....	41,10	41,01	41,25

L'action du chlorure de sodium ne donne aucun produit nouveau.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique se comporte dans le cas du lanthane comme dans celui du cérium : on obtient le produit précédent.

Il est probable que le phosphate de lanthane se comporterait comme l'oxyde.

Nous n'avons pas employé de chlorure de lanthane, ce sel n'aurait probablement pas donné de produit nouveau, puisqu'en fondant le chlorure et le phosphate de lanthane Radominsky n'a eu que le phosphate de lanthane cristallisé.

DIDYME.

Le didyme que nous avons employé a été obtenu comme nous l'avons indiqué à propos du lanthane. Il n'a pas été traité en vue de le débarrasser du samarium, cependant son équivalent se rapproche de celui du didyme pur ($Di = 71$, d'après M. Clève).

L'analyse de ses divers composés a été effectuée comme nous l'avons vu pour le cérium. Les produits obtenus sont absolument comparables à ceux du cérium et du lanthane.

Métaphosphate de potasse. — Le métaphosphate de potasse a donné, avec l'oxyde de didyme, le phosphate $PhO^5, 3DiO$ ($Di = 47,3$) ou PhO^5, Di'^2O^3 ($Di' = 71$).

Ce phosphate, déjà obtenu plusieurs fois, a le même aspect que le phosphate de cérium, mais il est plus coloré.

	Trouvé.	Calculé pour $PhO^5, 3DiO$.
Acide phosphorique...........	29,51	29,71
Oxyde de didyme.......	70,11	70,29
	99,62	100,00

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sel, déjà décrit par plusieurs auteurs.

Pyrophosphate de potasse. — Le didyme donne les deux sels $PhO^5, 2DiO, KO$ et $PhO^5, 3DiO$, suivant la quantité d'oxyde employé.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $PhO^5, 2DiO, KO$.
Acide phosphorique...	30,91	31,16	31,45
Oxyde de didyme.....	48,11	48,00	47,83
Potasse..............	20,01	20,18	20,72
	99,03	99,34	100,00

L'addition de chlorure de potassium donne le phosphate tribasique.

Orthophosphate de potasse. — Le produit obtenu est encore le même que précédemment.

Nous allons voir que le didyme se comportera de la même façon que le cérium avec les phosphates sodiques.

Métaphosphate de soude. — 1. L'oxyde de didyme pur, exempt de lanthane, nous a fourni le sel $2PhO^5, 3DiO, NaO$ ou $2PhO^5, Di'^2O^3, NaO$, identique à ceux que M. Wallroth avait obtenus avec le cérium et le lanthane, mais qu'il n'avait pas obtenus avec le didyme.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $2PhO^5, 3DiO, NaO$.
Acide phosphorique....	42,31	42,24	42,59
Oxyde de didyme	48,56	48,17	48,41

Ce corps est isomorphe des composés correspondants de cérium et de lanthane.

2. En augmentant la proportion d'oxyde, nous avons obtenu le phosphate tribasique $PhO^5, 3DiO$, qu'avait obtenu M. Wallroth.

Il y a donc concordance absolue entre les résultats trouvés avec les trois métaux cérium, lanthane et didyme.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate de soude donne l'orthophosphate :

$$2PhO^5, 3DiO, 3NaO \quad \text{ou} \quad 2PhO^5, Di'^2O^3, 3NaO.$$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2PhO^5, 3DiO, 3NaO$.
Acide phosphorique..	35,49	35,56	35,81
Oxyde de didyme....	40,50	40,56	40,74

Ce sel est isomorphe des composés correspondants du cérium et du lanthane.

L'emploi de chlorure de sodium produirait encore le phosphate tribasique.

Le phosphate de didyme se comporte comme l'oxyde.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne le sel précédent.

En résumé, nous voyons que les trois métaux cérium, lanthane, didyme fournissent avec les phosphates alcalins des composés absolument semblables, comme forme cristalline et comme composition chimique.

Nous avons fait voir que la différence que l'on avait cru trouver entre le didyme et les deux autres métaux dans l'action du sel de phosphore n'était qu'apparente, puisque nous avons pu obtenir avec les trois oxydes les mêmes résultats.

IV.

ALUMINIUM, FER, CHROME.

Après avoir étudié les analogies que présentent les protoxydes d'une même famille en réagissant sur les phosphates alcalins en fusion, nous avons recherché si les sesquioxydes offriraient dans les mêmes conditions des relations caractéristiques.

ALUMINIUM.

Analyse. — Les phosphates d'alumine ont été dosés par plusieurs méthodes. Celle que nous avons suivie de préférence et qui a été employée par MM. Hautefeuille et Margottet [1] est la suivante :

On fond le phosphate en question avec un excès de carbonate de soude. Il se forme du phosphate de soude, ainsi que de l'aluminate infusible, mais soluble. En reprenant par l'eau, tout se dissout; on acidifie la liqueur par l'acide azotique et l'on précipite l'acide phosphorique par le nitrate de bismuth.

Puis la liqueur, débarrassée du bismuth par l'hydrogène sulfuré, est évaporée pour chasser l'excès d'acide, et l'on y précipite l'alumine par l'ammoniaque à l'ébullition.

Après avoir filtré et évaporé à sec, on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux et l'on y dose la potasse, suivant la méthode de Corenwinder et Contamine, au formiate de soude.

Au lieu de fondre le phosphate avec du carbonate de soude, on peut aussi y doser directement l'acide phosphorique en le dissolvant dans l'acide nitrique et opérant comme précédemment. Mais nous n'avons pu employer cette méthode plus simple que dans le cas de deux des

---

(1) HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Comptes rendus*, t. CV.

phosphates que nous avons rencontrés, parce que les autres sont insolubles dans les acides.

Cette insolubilité nous a forcé à traiter toujours par le carbonate de soude fondu la matière à analyser avant d'employer, soit la méthode à l'acétate de soude, soit celle au molybdate, que nous avons également utilisées.

Métaphosphate de potasse. — L'alumine donne avec le métaphosphate de potasse le sel $2PhO^5, Al^2O^3, KO$. Ce sel est insoluble dans les acides, il cristallise en prismes clinorhombiques, dont la densité est 2,8 à 20°.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PhO^5, Al^2O^3, KO$.
Acide phosphorique..	59,42	59,36	59,07
Alumine.............	21,24	21,45	21,22
Potasse..............	19,27	19,24	19,71
	99,93	100,05	100,00

Pyrophosphate de potasse. — L'alumine donne, avec le pyrophosphate de potasse, un produit cristallisé en lames clinorhombiques, aplaties suivant g_1, les axes faisant un angle d'environ 100°. Leur densité est 2,3 à 20°.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3PhO^5, 2Al^2O^3, 3KO$.
Acide phosphorique..	46,51	46,57	46,64
Alumine.............	22,71	22,52	22,34
Potasse..............	30,18	30,29	30,88
	99,40	99,38	100,00

La cristallisation de ce produit est assez difficile.

Pour l'obtenir mieux cristallisé, il faut ajouter du chlorure de potassium. On obtient alors de belles lamelles transparentes, répondant aussi à la formule précédente.

Ce produit ne semble pas avoir été obtenu par

M. H. Grandeau qui avait des prismes mêlés de phosphate amorphe, rendant l'analyse impossible.

Le phosphate d'alumine précipité se comporte comme l'alumine elle-même.

La grande volatilité et la facile décomposition du chlorure d'aluminium ont empêché de faire des essais méthodiques avec ce corps.

Orthophosphate de potasse. — L'alumine donne avec le phosphate tripotassique pur un produit très difficilement cristallisable : les cristaux fort peu nets paraissent corrodés. Ce produit a la formule précédente $3PhO^5, 2Al^2O^3, 3KO$.

L'addition de chlorure de potassium permet d'obtenir les cristaux précédents plus nets et identiques à ceux obtenus avec le pyrophosphate.

Métaphosphate de soude. — M. Wallroth a obtenu avec l'alumine et le sel de phosphore un pyrophosphate que nous avons reproduit. Il cristallise en prismes clinorhombiques, isomorphes du sel correspondant de potasse, fusibles, presque insolubles dans les acides, et dont la densité est 2,7 à 20°.

Nous avons vérifié sa formule $2PhO^5, Al^2O^3, NaO$.

Nous n'avons pu obtenir avec le métaphosphate de soude que ce seul produit, même en faisant varier la dose de la base employée.

Pyrophosphate de soude. — En saturant d'alumine au rouge vif le pyrophosphate de soude, on obtient, par refroidissement lent, des lamelles brillantes, micacées, transparentes, dépolarisant la lumière. Ces cristaux sont assez difficiles à obtenir. Leur densité est 2,1 à 20°.

Ce sel est soluble dans l'acide nitrique, ce qui nous a permis d'employer la méthode au nitrate de bismuth et de doser la soude à l'état de sulfate.

Le produit a une composition constante, répondant à la formule $3PhO^5, 2Al^2O^3, 3NaO$.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $3\,PhO^5, 2\,Al^2O^3, 3\,NaO$.
Acide phosphorique..	52,34	51,86	52,12
Alumine............	24,68	24,81	24,99
Soude...............	22,54	22,26	22,79
	99,56	98,93	100,00

Il y a donc parité parfaite entre les composés potassiques et sodiques de l'alumine.

Orthophosphate de soude. — D'après ce que nous avons vu sur la difficile fusibilité du phosphate trisodique, nous n'avons pu l'employer qu'avec une quantité telle de chlorure de sodium que les résultats ne se rapportent plus au phosphate trisodique, mais au sel disodique. On a eu le produit précédent.

FER.

Analyse. — Les phosphates doubles de sesquioxyde de fer ont été analysés suivant deux méthodes différentes.

La première, employée par MM. Hautefeuille et Margottet, consiste à attaquer la substance par le carbonate de soude fondu, comme précédemment. On reprend par l'eau, qui abandonne le sesquioxyde de fer. Dans la liqueur, on dose l'acide phosphorique, soit par le nitrate de bismuth après avoir acidifié par l'acide nitrique, soit par la mixture magnésienne.

Dans la seconde, nous avons employé la méthode à l'acétate de soude, la méthode au nitrate de bismuth ne s'appliquant pas en présence du fer.

La matière est dissoute dans l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et l'on traite par l'acétate de soude en excès à l'ébullition. La plus grande partie de l'acide phosphorique est précipitée, ainsi que tout le fer, à l'état de phosphate de sesquioxyde de fer, insoluble dans l'acide acétique.

Le reste de l'acide phosphorique est dosé, soit par une solution titrée de nitrate de fer, soit par le molybdate, soit, s'il est à l'état tribasique, par la mixture magnésienne.

La potasse a été dosée comme précédemment.

Métaphosphate de potasse. — Le sesquioxyde de fer se dissout dans le métaphosphate de potasse en donnant des prismes orthorhombiques, à extinctions longitudinales, presque incolores, répondant à la formule

$$2PhO^5, Fe^2O^3. KO.$$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2PhO^5, Fe^2O^3, KO$.
Acide phosphorique..	52,46	53,08	52,78
Sesquioxyde de fer...	29,50	29,85	29,74
Potasse.............	17,12	17,28	17,48
	99,08	100,21	100,00

Leur densité est 2,8 à 20°.

Ces cristaux sont difficilement attaquables par les acides.

Ils se forment à l'exclusion de tous autres, quelles que soient les proportions employées.

Pyrophosphate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse saturé de sesquioxyde de fer donne des cristaux jaunes transparents, mais de formes peu nettes, difficiles à déterminer.

Ils fondent au rouge vif en un verre brun, transparent.

Ils correspondent à la formule $3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3KO$.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3KO$.
Acide phosphorique..	41,90	41,65	41,42
Sesquioxyde de fer...	31,13	31,05	31,14
Potasse.............	27,18	27,06	27,44
	100,21	99,76	100,00

Ils sont altérables par l'action prolongée de l'eau bouillante.

L'addition de chlorure de potassium ne nous a pas donné une cristallisation plus nette.

Le phosphate de fer donne le produit précédent.

Le chlorure de fer n'a pas été essayé.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tribasique de potasse fournit encore, quoique avec beaucoup de peine, un produit d'apparence cristalline au microscope, et répondant à la formule précédente.

Métaphosphate de soude. — Jœrgensen a obtenu avec l'oxyde de fer et le sel de phosphore le phosphate

$$2PhO^5, Fe^2O^3, NaO,$$

que nous avons réussi à obtenir en prismes orthorhombiques, et dont la densité est 2,9 à 20°.

Pyrophosphate de soude. — Le sesquioxyde de fer se dissout facilement dans le pyrophosphate de soude, en donnant une masse colorée en jaune paille, difficilement cristallisable.

Après un certain nombre d'essais infructueux, nous avons obtenu un produit cristallin au microscope, paraissant homogène, mais de forme peu reconnaissable.

Il est altérable par l'eau bouillante.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3NaO$.
Acide phosphorique..	45,21	46,10	45,71
Oxyde de fer	34,08	34,17	34,34

Une grande partie du fer passe dans la solution.

L'addition de chlorure de sodium ne fait que gêner la formation des cristaux. Le produit qui se forme dans ces conditions semble être plus fusible que le fondant, ce qui empêche toute cristallisation.

On peut objecter que, le chlorure de sodium étant plus fusible que le phosphate de soude, l'addition de ce chlorure doit favoriser la cristallisation, ainsi que nous l'avons vu pour l'alumine et pour d'autres corps.

Mais il faut remarquer que l'addition de chlorure alcalin diminue la solubilité de l'oxyde dans le phosphate de soude, ainsi que nous l'avons constaté très souvent.

Si, au contraire, on sature le phosphate alcalin de sesquioxyde de fer, il se forme probablement une certaine quantité d'un phosphate double de fer et de soude, soluble et très fusible, plus fusible que le chlorure de sodium, et qui rend le mélange, exempt de chlorure alcalin, plus fusible que si on lui avait ajouté de ce chlorure.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique ne nous a pas fourni de produit assez net pour être soumis à l'analyse.

CHROME.

Analyse. — Pour analyser les composés obtenus avec le chrome, et qui sont en général insolubles dans les acides, nous nous sommes arrêté à la méthode suivante :

La matière est fondue avec précaution dans un mélange de quatre fois son poids de carbonate de soude et de deux fois son poids de chlorate [1] de potasse ou de soude. Il faut chauffer doucement pour éviter les projections.

En reprenant par l'eau, tout se dissout. Le mélange de chromate, de phosphate et de carbonate de soude en excès est acidulé par l'acide chlorhydrique pour détruire le carbonate de soude. On précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

La liqueur filtrée est évaporée en partie pour chasser l'ammoniaque libre; on met l'acide chromique en liberté

---

[1] Les nitrates alcalins donneraient des nitrites qui réduisent l'acide chromique.

par l'acide chlorhydrique, et on le réduit à l'ébullition par un peu d'alcool.

Le sesquioxyde de chrome est ensuite précipité par l'ammoniaque dans la liqueur bouillante. On filtre quand l'excès d'ammoniaque a été chassé.

La potasse est dosée à la façon ordinaire.

Métaphosphate de potasse. — Le sesquioxyde de chrome donne avec le métaphosphate de potasse le sel

$$2PhO^5, Cr^2O^3, KO,$$

fort bien cristallisé, en prismes clinorhombiques, formés des faces *p* et *m*. Inclinaison $ph_1 = 60°$.

Densité 3,5 à 20°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2PhO^5, Cr^2O^3, KO$.
Acide phosphorique...	53,17	53,35	53,48
Oxyde de chrome.....	28,64	28,85	28,82
Potasse...............	17,12	17,21	17,70
	98,93	99,41	100,00

Le métaphosphate de potasse ne nous a pas fourni d'autre produit.

Pyrophosphate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse ne nous a donné avec le sesquioxyde de chrome qu'un produit vert, sans indice de cristallisation, contenant un peu d'acide phosphorique.

L'addition de chlorure de potassium ne nous a pas fourni de meilleurs résultats.

Le phosphate de chrome donne avec le pyrophosphate de potasse le sel précédent $2PhO^5, Cr^2O^3, KO$, parfaitement cristallisé. L'emploi de chlorure alcalin ne fournit pas de produit cristallisé assez nettement pour que l'on puisse l'étudier de plus près.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate de potasse tribasique ne nous a donné avec le sesquioxyde de chrome

que des résultats aussi négatifs que ceux du pyrophosphate. Il se forme dans la réaction du chromate de potasse.

Le phosphate de chrome donne, dans ces conditions, du sesquioxyde de chrome amorphe, sans acide phosphorique.

Métaphosphate de soude. — 1. M. Wallroth a trouvé, par l'action du sel de phosphore sur le sesquioxyde de chrome, un sel double ayant même formule que le composé de potasse correspondant $2PhO^5, Cr^2O^3, NaO$.

Nous avons obtenu ce produit en prismes orthorhombiques. Leur densité est 3,0 à 20°.

2. Un excès de sesquioxyde de chrome donne le pyrophosphate $3PhO^5, 2Cr^2O^3$, en prismes clinorhombiques.

Leur densité est 3,2 à 20°.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3PhO^5, 2Cr^2O^3$.
Acide phosphorique....	58,86	58,40	58,20
Sesquioxyde de chrome.	41,43	40,60	41,80
	100,29	99,00	100,00

Le phosphate de chrome donne les mêmes produits.

Pyrophosphate de soude. — Le sesquioxyde de chrome ne donne avec le pyrophosphate de soude que des résultats négatifs.

Poudre verte, insoluble dans les acides, amorphe, sur laquelle nous ne nous arrêterons pas davantage.

Le phosphate de chrome précipité fournit de petits cristaux verts, transparents, du sel $2PhO^5, Cr^2O^3, NaO$, que nous avons déjà décrit.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique ne nous a pas fourni de résultats plus nets que le sel correspondant de potasse; on obtient une poudre verte, amorphe au microscope, sur la nature de laquelle nous ne nous étendrons pas plus longuement.

En définitive, les métaux qui composent ce groupe fournissent avec les phosphates de soude des composés identiques à ceux qu'ils donnent avec la potasse. Autant que nous pouvons en juger, ils donnent des composés isomorphes entre eux et correspondant aux formules

$$2PhO^5, M^2O^3, NO \quad \text{et} \quad 3PhO^5, 2M^2O^3, 3NO.$$

CONCLUSIONS.

En résumé, l'action des phosphates alcalins sur les oxydes métalliques que nous avons considérés nous a donné environ soixante-cinq composés cristallisés, dont trente entièrement nouveaux. Nous avons décrit les circonstances dans lesquelles ils prennent naissance, et montré comment leur formule dépend de conditions multiples, telles que la nature des oxydes employés, la température à laquelle on opère et la proportion des substances réagissantes.

Ainsi que M. Ditte l'a fait voir, il s'établit au sein des mélanges fondus des équilibres comparables à ceux qui existent dans les solutions salines.

Des recherches qui précèdent, il résulte que, si l'on considère successivement chacun des groupes étudiés, on peut tirer les conclusions suivantes :

1. Les métaux alcalino-terreux se caractérisent par la facile formation de chlorophosphates et par la difficulté que l'on éprouve à obtenir des phosphates doubles, surtout avec la baryte. De plus, ils ne donnent de phosphates tribasiques qu'avec l'orthophosphate de potasse, tandis que tous les autres oxydes métalliques donnent des orthophosphates avec les pyrophosphates alcalins.

2. Les métaux que nous avons rapportés à la série magnésienne donnent facilement des phosphates doubles, et notamment le phosphate $PhO^5, MO, 2NaO$, qui ne se retrouve que dans cette série.

On peut la subdiviser en trois groupes, composés comme il suit :

Le magnésium et le manganèse, qui diffèrent des autres par l'obtention des chlorophosphates ;

Le zinc et le cadmium, ne donnant pas de chlorophosphates, mais des produits très voisins de ceux fournis par les deux métaux précédents ;

Le nickel et le cobalt, qui diffèrent des autres par les phosphates doubles qu'ils donnent avec les métaphosphates alcalins.

3. Les métaux de la cérite forment, au contraire, un groupe très homogène, donnant des composés identiques comme formule et comme forme cristalline.

Ils sont caractérisés par la production facile du phosphate simple tribasique.

4. Le groupe des métaux donnant des sesquioxydes, aluminium, fer, chrome, forme avec les métaphosphates alcalins des composés de formules semblables, mais non isomorphes.

Le fer et l'aluminium donnent encore des produits analogues avec les pyrophosphates de potasse et de soude ; mais il n'en est pas de même pour le chrome, avec lequel nous n'avons pu obtenir, dans ces conditions, qu'un pyrophosphate simple.

Voici la liste des produits que j'ai obtenus à l'état cristallisé :

$PhO^5, 2BaO$	$2PhO^5, 3CaO, 3NaO$
$PhO^5, 2BaO, KO$	$PhO^5, 2CaO, NaO$
$PhO^5, 3BaO$	$3PhO^5, 2MgO, KO$
PhO^5, SrO, KO	$PhO^5, 2MgO, KO$
$PhO^5, 2SrO, KO$	$9PhO^5, 10MgO, 8NaO$
$PhO^5, 2SrO$	$PhO^5, MgO, 2NaO$
$PhO^5, 2SrO, NaO$	$2PhO^5, 3MgO, 3NaO$
PhO^5, CaO, KO	PhO^5, ZnO, KO
$PhO^5, 2CaO, KO$	$PhO^5, 2ZnO, KO$
$9PhO^5, 10CaO, 8NaO$	PhO^5, ZnO, NaO

$PhO^5, ZnO, 2NaO$	$PhO^5, 2CeO, KO$
PhO^5, CdO, KO	$2PhO^5, 3CeO, NaO$
$PhO^5, 2CdO, KO$	$2PhO^5, 3CeO, 3NaO$
PhO^5, CdO, NaO	$PhO^5, 3LaO$
$PhO^5, 2CdO, NaO$	$PhO^5, 2LaO, KO$
$PhO^5, CdO, 2NaO$	$2PhO^5, 3LaO, NaO$
$2PhO^5, 3CoO, 3KO$	$2PhO^5, 3LaO, 3NaO$
$PhO^5, 2CoO, KO$	$PhO^5, 3DiO$
$9PhO^5, 10CoO, 8NaO$	$PhO^5, 2DiO, KO$
$PhO^5, CoO, 2NaO$	$2PhO^5, 3DiO, NaO$
$PhO^5, 2CoO, NaO$	$2PhO^5, 3DiO, 3NaO$
$PhO^5, 2NiO, KO$	$2PhO^5, Al^2O^3, KO$
$2PhO^5, 3NiO, 3KO$	$3PhO^5, Al^2O^3, 3KO$
$9PhO^5, 10NiO, 8NaO$	$2PhO^5, Al^2O^3, NaO$
$PhO^5, NiO, 2NaO$	$3PhO^5, 2Al^2O^3, 3NaO$
$PhO^5, 2NiO, NaO$	$2PhO^5, Fe^2O^3, KO$
PhO^5, MnO, KO	$3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3KO$
$PhO^5, 2MnO, KO$	$2PhO^5, Fe^2O^3, NaO$
PhO^5, MnO, NaO	$3PhO^5, 2Fe^2O^3, 3NaO$
$PhO^5, 2MnO, NaO$	$2PhO^5, Cr^2O^3, KO$
$PhO^5, MnO, 2NaO$	$2PhO^5, Cr^2O^3, NaO$
$PhO^5, 3CeO$	$3PhO^5, 2Cr^2O^3$

RECHERCHES SUR LES CARBURES ALLÉNIQUES;

PAR M. A. BÉHAL.

Ces carbures répondent à la formule générale

$$\begin{matrix} X' \diagdown & & & & \diagup Y' \\ & C = C = C & \\ X'' \diagup & & & & \diagdown Y'' \end{matrix}$$

ou à une formule analogue.

Les symboles $X'X''$ ou $Y'Y''$ peuvent être remplacés partiellement ou complètement par l'hydrogène; dans ce dernier cas, on aurait l'allène.

Jusqu'ici, il n'y aurait dans cette classe que trois car-

bures : l'allène, le valérylène de M. Reboul et le tétraméthylallène de M. Henry.

J'ai repris complètement l'étude de l'allène et j'ai passé en revue l'histoire du valérylène de M. Reboul. La non-existence du premier me semble démontrée; quant au valérylène de M. Reboul, je discuterai dans la suite son existence et sa constitution; enfin, pour le tétraméthylallène que M. Henry ([1]) a fait dériver de l'isobutyrone, il a été très peu étudié et sa tétratomicité ne m'a pas paru bien démontrée ([2]).

Avant d'émettre quelques considérations sur la préparation de ces carbures, je ferai remarquer que, n'ayant pu obtenir l'allène, que la formule attribuée au valérylène de M. Reboul étant douteuse, que l'étude du tétraméthylallène étant restée incomplète (ce carbure, d'ailleurs, se trouve dans des conditions spéciales), j'en suis venu à laisser en doute l'existence de cette classe.

Préparation. — 1° En partant d'une acétone dont le groupe carbonyle est en rapport avec deux carbones tertiaires; tel est le cas du diisopropylcarbonyle qui donne le tétraméthylallène.

On prépare le dérivé dichloré au moyen du perchlorure de phosphore, et l'on obtient ensuite le carbure tétratomique par traitement à la potasse alcoolique.

2° En partant d'une acétone méthylée ayant au voisinage un carbone tertiaire, on aurait, d'après M. Bruylants ([3]), des carbures alléniques; mais cette donnée n'est pas vérifiée expérimentalement, comme je l'ai démontré avec le méthylisopropylcarbonyle.

3° En partant d'un bromure éthylénique ayant au voisinage un carbone tertiaire. Cette dernière méthode

---

([1]) HENRY, *Berichte* (1875), t. VIII, p. 400.
([2]) *Bulletin Académ. de Bruxelles*, t. XXXVIII, p. 452.
([3]) BRUYLANTS, *Thèse inaugurale*, p. 51 et 53.

ne donnerait pas le résultat voulu d'après M. Eltekoff (1).

On ne peut, d'après ce savant, appliquer dans ce cas la règle que M. Saytzeff a énoncée en ces termes : « Lorsqu'on traite un dérivé monohalogéné d'un carbure saturé par la potasse alcoolique, c'est toujours aux dépens du carbone voisin le moins hydrogéné que se fait l'enlèvement de l'hydrogène. » D'après M. Eltekoff, cette loi n'est plus vraie pour les dérivés obtenus par addition des éléments halogénés aux carbures éthyléniques, et l'enlèvement de l'hydrogène par traitement à la potasse se fait toujours aux dépens des carbones, sur lesquels sont fixés les éléments haloïdes, même s'il y a au voisinage un carbone tertiaire. Il cite, comme exemple, l'isopropyléthylène qui, par traitement au brome, puis à la potasse alcoolique, donne l'isopropylacétylène (2)

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH = CHBr - CH^2Br$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH = CHBr - CH^2Br$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH - C \equiv CH$$

En outre, si la règle observée par M. Eltekoff est exacte, la méthode de préparation au moyen des acétones dont le carbonyle est au voisinage d'un carbone tertiaire n'est pas applicable. Supposons, en effet, que nous ayons affaire au méthylisopropylcarbonyle ; par traitement avec le perchlorure de phosphore, on obtiendra le chlorure

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH - CCl^2 - CH^3.$$

(1) ELTEKOFF, *Berichte*, n° 10, p. 2057 ; 1887.
(2) ELTEKOFF, *Journal de la Soc. chim. russe.*

La potasse alcoolique enlèvera d'abord un HCl, et cet enlèvement pourra se faire de deux façons différentes :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CCl - C^3 \ (^1),$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CCl = CH^2 \ (^2)$$

On n'a pas le droit, *a priori,* de supposer que ce sera l'hydrogène du carbone tertiaire qui sera enlevé le premier, mais on peut supposer que l'on obtiendra l'une et l'autre réaction. Si cela est, la formule (1) donnera bien, par enlèvement de HCl, un carbure allénique, mais la formule (2), d'après la règle d'Eltekoff, donnera le carbure acétylénique vrai ; car, après l'enlèvement de la première molécule de HCl, le carbure éthylénique chloré est identique à l'un des produits que l'on obtient par l'action de la potasse alcoolique sur un chlorure éthylénique terminal. J'ai montré que l'on n'obtenait dans ces conditions que le carbure acétylénique vrai.

4° Il resterait enfin les composés répondant à la formule suivante ou à une formule analogue :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\underset{Br}{\underset{|}{C}} - \underset{Br}{\underset{|}{CH}} - CH^3$$

L'expérience a été tentée d'abord par M. Bauer [1], qui obtint, en traitant le bromure de triméthylène par la potasse alcoolique, le dérivé monobromé correspondant à l'amylène, puis par M. Eltekoff [2] qui obtint, dans cette même action, en opérant à 150°, l'éther éthylvalérylénique $C^5H^9OC^2H^5$.

---

(1) Bauer, *Liebig's Annal.*, t. CXX, p. 167.
(2) M. Eltekoff opère sur le dérivé monobromé C^5H^9Br.

Enfin MM. Flavitsky et Kriloff ont obtenu le dérivé monobromé et une petite quantité d'un carbure dont ils ne donnent pas la constitution.

Je crois devoir ici résumer brièvement encore l'histoire des amylènes et des valérylènes qui en dérivent, pour arriver à montrer que, si le diméthylallène dissymétrique qui peut être obtenu de l'un d'eux existe, il ne s'est formé qu'à l'état de traces.

Ce n'est pas sans crainte que j'aborde cette question si complexe et encore si controversée des valérylènes. Je m'appuierai, pour tirer des conclusions, sur l'excellent travail de M. Wichnegradsky [1], qui a jeté une vive lumière sur la constitution des amylènes obtenus, d'une part, avec l'alcool amylique de fermentation et le chlorure de zinc, et, d'autre part, en traitant par la potasse alcoolique les iodures correspondant à cet alcool.

Il distingue, dans les amylènes obtenus avec le chlorure de zinc, trois carbures éthyléniques, dont deux définis avec certitude.

1° Un amylène contenu dans la proportion d'environ 50 pour 100 dans le mélange connu sous le nom d'*amylène commercial:* ce carbure donne, par hydratation, au moyen de l'acide sulfurique, le diméthyléthylcarbinol ; il est soluble dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et refroidi par un mélange de glace et de sel. Il considère cet amylène comme répondant à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C = CH - CH^3.$$

La formation du glycol au moyen du bromure de l'amylène du commerce et son oxydation consécutive ayant donné à Wurtz de l'acide butyllactique, il pense qu'il

(1) Wichnegradsky, *Liebig's Annalen*, t. CCII, p. 328 ; 1878.

renferme aussi le carbure

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} C = CH^2,$$

les deux carbures pouvant donner le même produit d'hydratation.

2° La partie insoluble de l'acide sulfurique froid se combine en partie au brome ; le reste est formé de carbures saturés, surtout de pentanes ; le mélange d'amylène commercial renferme environ 12 pour 100 de ce carbure éthylénique. Il bout à 51°-52°. Il ne se combine pas à froid avec l'acide iodhydrique ; à la température ordinaire, la combinaison est lente ; avec l'oxyde de plomb et l'eau, cet iodure donne le méthylpropylcarbinol : l'amylène générateur est donc le propyléthylène

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2.$$

Il résulte de ce travail que l'amylène commercial, à moins de migration, ne peut donner naissance qu'à deux carbures tétratomiques. Le premier dérivant du triméthyléthylène serait un carbure allénique ; ce serait :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C = C = CH^2,$$

le diméthylallène dissymétrique. Le second serait un carbure acétylénique vrai, le propylacétylène.

Ce n'est pas tout. M. Eltekoff [1] a annoncé avoir obtenu, en petite quantité, un carbure précipitant le réactif cuivreux, en traitant l'amylène insoluble dans l'acide sulfurique par le brome, puis par la potasse alcoolique,

---

[1] ELTEKOFF, *Berichte*, n° 10, p. 1904 ; 1877.

et il a attribué à l'amylène formant ce carbure la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH - CH = CH^2.$$

Le carbure acétylénique bout à 35°. Il signale un autre carbure bouillant de 51° à 52°, également obtenu dans cette réaction, provenant d'un carbure possédant la formule

$$CH^3 - CH^2 - CH = CH - CH^3.$$

Il en explique la formation par un changement moléculaire : ce carbure éthylénique proviendrait de l'alcool amylique actif. Ce serait cet amylène qui engendrerait le carbure de M. Reboul.

Il n'est point aujourd'hui nécessaire de recourir à un changement moléculaire pour expliquer l'existence de ce carbure. En effet, les expériences de M. Favorsky et les miennes ont établi qu'un carbure éthylénique terminal pouvait, par migration, dans sa transformation en carbure acétylénique sous l'influence de la potasse alcoolique, donner naissance à un carbure acétylénique substitué. Or l'existence du propyléthylène est démontrée : on conçoit que le propylacétylène qui en dérive donne facilement naissance au méthyléthylacétylène :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH}_{\text{Propylacétylène.}} \qquad \underbrace{CH^3 - CH^2 - C \equiv C - CH^3}_{\text{Méthyléthylacétylène.}}$$

Ce fait a été, du reste, démontré sur ce même carbure, par M. Favorsky.

En traitant par la potasse les iodures alcooliques, M. Wichnegradsky obtint :

1° Un amylène insoluble dans un mélange de deux volumes d'acide sulfurique pour un volume d'eau. Cet amylène bout à 21°,5, ne se combine pas à froid avec

l'acide iodhydrique et forme environ 25 pour 100 de l'amylène obtenu ainsi; il répond à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH = CH^2;$$

l'acide iodhydrique le transforme, en effet, à la température ordinaire, en iodure de méthylisopropylcarbinol. La partie insoluble dans l'acide sulfurique se combine à froid avec l'acide iodhydrique; elle constitue le méthyléthyléthylène

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle C = CH^2.$$

Nous voyons que l'action successive du brome et de la potasse alcoolique ne peut donner naissance avec ces carbures qu'à un seul carbure tétratomique, l'isopropylacétylène ([1]).

De tous ces carbures, le seul qui pût rentrer dans cette classe serait le diméthylallène dissymétrique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C = C = CH^2.$$

Comme le bromure d'isopropyléthylène

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle \underset{Br}{\underset{|}{CH}} - \underset{Br}{\underset{|}{CH}} - CH^2$$

donne l'isopropylacétylène; comme, d'une part, les expériences de MM. Bauer et Eltekoff sur le bromure de triméthyléthylène apprennent que ces savants n'ont pas

([1]) Il se pourrait néanmoins que, par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de triméthyléthylène, on pût enlever 2 HBr; mais on obtiendrait, dans ce cas, un carbure à chaîne fermée.

réussi à l'obtenir, MM. Flavitsky et Kriloff ayant obtenu d'autre part, en très petite quantité, un hydrocarbure dont ils n'ont pas donné la constitution, il est permis de supposer que la petite quantité de carbure obtenu par ces savants n'est peut-être due qu'à une réaction accessoire.

Ainsi donc, des trois carbures alléniques connus, il n'en reste plus qu'un, qui serait le tétraméthylallène de M. Henry. Ce corps a été obtenu dans une réaction où l'enlèvement de l'hydrogène ne pouvait se faire que d'une seule façon.

Il est remarquable que le bromure de triméthyléthylène ne donne pas de carbure allénique. Ce corps, en effet, dans une première phase, donne facilement naissance à un dérivé monobromé que l'on peut représenter par les deux formules

$$1^\circ \quad \begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C = CBr - CH^3,$$

$$2^\circ \quad \begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CBr - CH = CH^2.$$

De ces deux formules, la première est, à mon sens, la plus probable. Si l'on considère, en effet, la facilité avec laquelle les bromures tertiaires perdent de l'acide bromhydrique, il est vraisemblable que la seconde phase de la réaction, dans la formule (2), pourrait s'établir. Cette même facilité de réaction doit déterminer tout d'abord le départ de ce brome tertiaire à l'état d'acide bromhydrique et donner alors naissance au carbure allénique. Si, dans une première phase, on obtient facilement le dérivé éthylénique monobromé qui correspond à cette classe, dans une seconde phase, au contraire, l'enlèvement de la seconde molécule d'acide bromhydrique semble ne plus

se faire ou ne se faire qu'avec une extrême difficulté, tandis qu'on obtient beaucoup plus facilement l'éther mixte éthylénique.

J'arrive maintenant à l'exposition de mes expériences.

ALLÈNE.

L'allylène peut avoir théoriquement, comme on sait, un isomère : l'allène.

Ce corps, d'après les livres classiques, est un gaz ne précipitant ni le réactif cuivreux, ni le réactif argentique, et donnant, avec le brome, un composé tétrabromé. On lui attribue la formule $CH^2 = C = CH^2$.

Poursuivant l'étude de l'hydratation des carbures tétratomiques, je m'étais proposé d'hydrater ce corps; mais, considérant que les procédés indiqués dans les livres sont peu commodes, j'en ai cherché de plus pratiques. Une longue série de recherches infructueuses m'a conduit à révoquer en doute les faits avancés par MM. Aarland et Hartenstein. Je n'ai pu, malgré de longues expériences, réussir à obtenir ce gaz dont l'existence doit, à mon avis, être révoquée en doute; car, en supposant qu'elle soit possible, ce gaz n'a pas encore été isolé. Ceci résulte, du moins, des résultats que j'ai obtenus.

J'ai cherché, dans la série en C^3, tous les corps qui pouvaient donner ce gaz et j'ai employé les moyens appropriés pour tâcher d'isoler l'allène. Les corps sur lesquels j'ai opéré sont l'iodure d'allyle, le bromure de triméthylène, l'alcool allylique, l'éther éthylallylique, l'éther allylallylique, l'épidichlorhydrine α et l'épidichlorhydrine β; j'ai enfin répété l'expérience de M. Aarland sur l'électrolyse de l'acide itaconique.

L'iodure d'allyle et le bromure de triméthylène devraient l'un et l'autre donner normalement l'allène : le premier, par l'enlèvement de 1^{mol} d'acide iodhydrique;

le second, par l'enlèvement de 2^{mol} d'acide bromhydrique :

CH^2I	CH^2Br	CH^2
|	|	‖
CH	CH^2	C
‖	|	|
CH^2	CH^2Br	CH^2
Iodure d'allyle.	Bromure de triméthylène.	Allène.

Le bromure de triméthylène cède facilement une première molécule d'hydracide pour passer à l'état de bromure d'allyle; en étudiant le dernier de ces corps, on fait donc, en même temps, l'étude du premier.

On ne peut pas employer, pour enlever à l'iodure d'allyle 1^{mol} d'hydracide, la potasse alcoolique; en effet, ces deux corps donnent, comme l'on sait, naissance à froid à de l'éther éthylallylique. J'ai donc cherché un oxyde qui pût remplir le but que je me proposais. J'ai successivement employé l'oxyde de sodium Na^2O, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb. Dans chacune de ces expériences, j'ai d'abord chauffé au bain-marie, en tube scellé, l'iodure d'allyle avec la quantité théorique d'oxyde; dans aucun cas, il ne s'était formé de produit gazeux. J'ai ensuite chauffé à une température variant entre 125° et 150°. Dans toutes ces expériences, j'ai négligé d'étudier les corps qui ont pu se former, à moins que ces corps ne fussent gazeux; je n'avais, en effet, qu'un but : l'obtention de l'allène.

L'oxyde de sodium n'a pas donné de gaz. Les oxydes de mercure, de cuivre et d'argent ont donné du gaz en quantité variable avec la température : ce gaz n'était pas absorbable par le brome, brûlait avec une flamme bleue, après combustion troublait l'eau de chaux : c'était, au moins en grande partie, de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de plomb m'a procuré un moment de vive émotion : j'ai obtenu, en effet, un gaz ne précipitant pas le

réactif cuivreux, absorbable par le brome avec beaucoup d'énergie, possédant l'odeur alliacée, mais ne donnant pas de tétrabromure cristallisé.

Le bromure formé bouillait de 142° à 144°; le dosage du brome a donné les résultats suivants :

Substance	0,269
Bromure d'argent	0,5004
Brome pour 100	79,14

La théorie exige, pour le bromure de propylène, 79,20, et 80 pour 100 pour le bromure d'allylène. Le dosage du brome, rapproché du point d'ébullition, nous montre que nous avons affaire à du propylène. Ayant observé, dans cette opération, la formation du charbon, et pouvant supposer que le propylène était formé par la destruction de l'allène, j'ai cherché à réaliser les conditions nécessaires pour qu'il n'y eût point destruction de matière : j'ai parfaitement réussi. J'introduisais dans les tubes 5^{gr} d'iodure d'allyle avec 20^{gr} de litharge en poudre; je fermais à la lampe, je laissais en contact vingt-quatre heures et je chauffais environ six heures, de 130° à 150°; j'obtenais, dans ces conditions, pour chaque tube, environ 300^{cc} de propylène.

Deux remarques sont à faire dans cette préparation : la première, c'est qu'il est nécessaire de mettre un grand excès d'oxyde de plomb, sans quoi une partie de l'iodure d'allyle se détruit lorsqu'on chauffe et donne du charbon ; la seconde, c'est que le contact préalable de l'iodure avec l'oxyde de plomb semble nécessaire : il paraît, en effet, se former une combinaison jaune solide, que je n'ai pas cherché à isoler. Dans les mêmes conditions, l'oxyde de mercure a donné une combinaison rouge.

L'iodure de plomb, mélangé avec l'oxyde en excès et traité par l'alcool ou l'éther, laisse un résidu épais, probablement moins hydrogéné que l'allyle.

DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE.

L'alcool allylique, par perte de H^2O, devrait donner l'allène, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} - H^2O = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

La déshydratation de ce corps, à chaud, au moyen de l'anhydride phosphorique, a donné un gaz combustible. MM. Cahours et Hofmann ont avancé que c'était probablement un corps en C^3H^4. MM. Beilstein et Wiegand [1] ont repris cette expérience et annoncé qu'il ne se forme pas de gaz dans la réaction, que l'action de l'acide sulfurique, même dilué dans son poids d'eau, donne un résultat analogue, c'est-à-dire une réaction très complexe, mais sans production d'allylène. Ces deux opinions divergentes m'ont engagé à reprendre les expériences.

Première expérience. — On ajoute peu à peu, au moyen d'un tube à brome, 35^{gr} d'alcool allylique à 25^{gr} d'anhydride phosphorique mélangé à de la pierre ponce. Le mélange noircit dès le début; on condense les vapeurs d'alcool allylique à l'aide d'un réfrigérant ascendant et d'un flacon plongé dans la glace. Le gaz est absorbé par le brome, après passage à travers un flacon à nitrate d'argent ammoniacal. A froid, après le dégagement de l'air, il ne passe pas de gaz. On chauffe alors à feu nu : il se fait de nouveau une petite réaction. L'air de l'appareil est balayé par un courant d'acide carbonique. Le brome, enlevé par la potasse étendue, n'a laissé que très peu de bromure liquide.

---

(1) BEILSTEIN et WIEGAND, *Bull. de la Soc. chim.*, t. LV, p. 412; 1885.

La perte de poids de l'appareil à acide phosphorique a été de 2gr.

Deuxième expérience. — On a ajouté à 63gr d'anhydride phosphorique 30gr d'alcool allylique et chauffé au bain d'huile, pendant trois heures, à une température variant entre 260° et 300°. L'appareil était disposé comme précédemment. On a fait passer un courant d'acide carbonique. L'appareil avait perdu 6gr. On a enlevé l'excès de brome par la soude étendue.

On a réuni les bromures des deux opérations, séché et distillé; le liquide ne bout pas régulièrement; il passe de 130° à 145°; le point fixe semble être vers 135°.

L'analyse de la portion passant entre 133° et 135° a donné :

Substance	0,7072
Bromure d'argent	1,3742

soit 82,68 pour 100 de brome; le bromure d'allylène $C^3H^4Br^2$ exige 80 pour 100; le bromure d'éthylène, 85,10 pour 100; le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$, 79,20 pour 100.

Les gaz n'ayant, à aucun moment, précipité le nitrate d'argent ammoniacal, on a probablement affaire à un mélange de propylène et d'éthylène, le mélange étant sensiblement à poids moléculaires égaux :

$$C^3H^6Br^2 + C^2H^4Br^2 = 82{,}05 \text{ pour 100 de brome};$$

de plus, le bromure mis en contact avec un excès de brome n'a pas cristallisé.

Il n'y a donc là ni réaction régulière, ni formation d'allène.

Si la déshydratation de l'alcool allylique n'est pas régulière, celle de ses éthers semble l'être. J'ai d'abord opéré avec l'éther éthylallylique. On a ajouté peu à peu 25gr d'éther à 20gr d'anhydride phosphorique et chauffé au

bain d'huile comme précédemment. Le bromure obtenu bouillait très exactement à 134° (1); l'analyse indiquait un mélange de bromure de propylène et de bromure d'éthylène.

J'ai alors essayé de déshydrater l'éther allylallylique. L'opération ne marche plus régulièrement. Le gaz absorbé par le brome a donné un bromure d'un point d'ébullition très variable. Le produit, bouillant vers 135°-140°, a donné à l'analyse :

Substance	0,8573
Bromure d'argent	1,5905

Ce qui fait 78,94 pour 100 de brome. Le bromure de propylène demande 79,20 pour 100; le bromure d'allylène, 80 pour 100. On n'a pas noté, du reste, la présence d'un gaz acétylénique. Le bromure, mis en contact avec un excès de brome, n'a pas cristallisé.

Action du sodium sur l'épidichlorhydrine α. — J'ai essayé, après ces insuccès, d'enlever 2Cl à l'épidichlorhydrine α :

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH^2. \end{array}$$

Un corps répondant à cette formule a été découvert par M. Berthelot (2) et étudié plus complètement par M. Reboul (3). Il se forme en très grande quantité par l'action de la potasse sèche sur la trichlorhydrine de la glycérine. Je n'ai pu obtenir par ce moyen que l'épidichlorhydrine,

(1) M. Bauer a fait cette remarque que le mélange des bromures d'éthylène et de propylène bout à 134° et ne peut plus être séparé par distillation (*Bull. de la Soc. chim.*, p. 203; 1860).

(2) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LII, p. 432; 1858.

(3) REBOUL, *Liebig's Annalen*, supplément, Band I, p. 229.

bouillant à 94°-95°. Ce fait a déjà été mis en lumière par MM. Friedel et Silva (1).

MM. Pfeffer et Fittig (2) ont annoncé avoir obtenu, par l'action du sodium sur le tétrachlorure de glycide, un peu d'allylène et de propylène; ils ont constaté de plus que le dichlorure de glycide de M. Reboul se comporte de même : ils opèrent dans les huiles de benzine bouillant vers 100°.

Voici mes expériences :

L'épidichlorhydrine a été traitée par le sodium, dans un appareil à reflux; dans ces conditions, il ne se forme que des traces d'un gaz absorbable par le brome. J'ai essayé ensuite d'opérer en présence de l'éther : l'action ne marche pas mieux. J'ai chauffé enfin le corps en tube scellé, à 105°-110°, pendant quatre heures, avec du sodium. A l'ouverture des tubes, il y a peu de pression; on recueille 10^{cc} à 12^{cc} de gaz possédant une odeur alliacée, ne précipitant pas le chlorure cuivreux ammoniacal; il s'est formé sur le sodium une masse gélatineuse jaunâtre, et il est resté dans le tube beaucoup de liquide.

Dans une autre série d'expériences, j'ai porté la température à 115°; le sodium a alors augmenté notablement de volume, mais les tubes ne donnaient que 30^{cc} à 40^{cc} de gaz absorbable par le brome.

Un tube chauffé à 105°-107° n'avait réagi que très peu.

Le bromure liquide a été mis en contact avec un excès de brome pendant longtemps et n'a pas cristallisé.

Ici encore nous n'avons ni gaz acétylénique, ni gaz donnant un tétrabromure cristallisé avec l'excès de brome :

(1) Friedel et Silva, *Association française*, Congrès de Bordeaux; 1872.

(2) Pfeffer et Fittig, *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXV, p. 359.

donc ni allylène, ni allène; probablement des traces de propylène formé par la réaction de l'eau sur le sodium en présence de l'épidichlorhydrine. Cette eau peut provenir soit des tubes, soit de l'épidichlorhydrine incomplètement séchée.

J'ai répété alors les expériences de MM. Hartenstein [1] et Aarland, mais sans succès, c'est-à-dire sans pouvoir obtenir l'allène.

Action du sodium sur l'épichlorhydrine β. — L'épidichlorhydrine β a été obtenue en déshydratant, au moyen de l'anhydride phosphorique, la dichlorhydrine symétrique obtenue par l'action du chlorure de soufre sur la glycérine.

Le procédé a été indiqué par MM. Friedel et Silva [2]. L'action de l'anhydride phosphorique n'est pas une simple déshydratation, car il se forme, temporairement au moins, un éther phosphorique de la dichlorhydrine; si, en effet, on traite par l'eau le produit de la réaction de l'anhydride sur la dichlorhydrine, il se précipite un liquide sirupeux, incolore [3], soluble dans l'eau chaude et se séparant par refroidissement. Cet éther phosphorique donne, avec le carbonate de baryte, un sel soluble qui, par évaporation sur l'acide sulfurique, a fourni une masse gommeuse qui devient dure à la longue.

L'éther acide analysé a donné :

	Analyses	
	I.	II.
P^2O^5	24,34	24,94

Le chlore, dosé par la méthode de Carius, a donné 41,7 pour 100. Ces chiffres ne concordent avec aucune des for-

(1) HARTENSTEIN, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. VII, p. 310.

(2) FRIEDEL et SILVA, *Congrès de Bordeaux*; 1872.

(3) Pour l'avoir incolore, il suffit de verser peu à peu l'anhydride phosphorique dans la dichlorhydrine, en refroidissant soigneusement.

mules simples d'éther phosphorique de la dichlorhydrine, ce qui est dû à ce que je n'ai pas analysé un corps pur : je me suis aperçu, en effet, qu'après le traitement au carbonate de baryte, il restait un liquide sirupeux, insoluble dans l'eau et ne se combinant pas à la baryte [1]. C'est ce mélange complexe d'éthers qui, distillé au bain d'huile, fournit l'épidichlorhydrine β

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CHCl \end{array}$$

Le produit a passé à la distillation, neutralisé par le carbonate de potasse, a été séché et fractionné; on n'a employé pour les expériences que le liquide passant entre 106° et 110°, le point fixe étant 107°-108°.

Première expérience. — L'appareil a été disposé comme celui de M. Hartenstein. On a mélangé 60gr de benzine, préalablement bouillie avec du sodium, avec 20gr d'épidichlorhydrine passant de 108° à 110°. Le sodium a été ajouté en une seule fois et le gaz recueilli dans un gazomètre à mercure, après passage à travers le nitrate d'argent ammoniacal; l'ébullition a été maintenue pendant quatre heures. Le nitrate d'argent a été légèrement réduit. Il est difficile de dire s'il se dégage un gaz. Après aspiration, pour balayer l'air de l'appareil, le volume gazeux du gazomètre est d'environ 150cc; le gaz passé sur le brome ne donne que des traces d'un composé bromé liquide. Le sodium s'était recouvert d'une couche gélatineuse.

Deuxième expérience. — On met 22gr de l'épidichlorhydrine avec 3gr de sodium; à froid, l'opération ne marche que très peu; on chauffe, il se produit alors brusquement une réaction extrêmement vive; le sodium gonfle énormément et s'enflamme.

(1) Ce corps est en beaucoup plus petite proportion que le précédent.

Troisième expérience. — On met 15gr d'épidichlorhydrine dans l'appareil à reflux, et l'on n'ajoute le sodium que par très petites quantités. Celui-ci gonfle considérablement lorsqu'on chauffe et réagit alors avec une extrême énergie, mais il ne se dégage pas de gaz : il se forme un composé solide gélatineux.

Quatrième expérience. — 15gr d'épidichlorhydrine ont été mis avec 15gr de benzine bouillie préalablement sur le sodium; il y a réaction à l'ébullition en présence du métal, mais pas de dégagement sensible de gaz. Le nitrate d'argent noircit légèrement, mais le chlorure cuivreux ammoniacal n'a pas donné de précipité; on maintient l'ébullition pendant dix heures. Le sodium prend la consistance de gelée décrite tout à l'heure.

Le brome, traité par la soude étendue, a laissé une très petite quantité d'un bromure liquide possédant l'odeur du bromure de propylène. Cette formation de propylène doit être attribuée à la non-siccité des produits et de l'appareil : en effet, si l'on introduit un peu d'eau dans le vase, on obtient, avec beaucoup de facilité, un dégagement régulier de propylène. M. Hartenstein a obtenu un gaz qui donnait à l'analyse les rapports de l'allylène, mais il opérait sans réfrigérant; l'air dilaté pouvait parfaitement entraîner de la vapeur de benzine, d'autant plus qu'il se forme une quantité, toujours très minime, il est vrai, de propylène, mais qui peut devenir assez considérable si le produit n'est pas complètement sec.

Le bromure qu'il a obtenu était solide et fondait à 195°; or, il n'en a pas eu assez pour une analyse. Il est possible que ce soit simplement de l'hexabromure de benzine qui, d'après M. Meunier, fond à 211°, mais dont le point de fusion s'abaisse facilement d'une dizaine de degrés s'il renferme des impuretés, ce qui est le cas ici. L'analyse gazeuse n'indique rien; en effet, un mélange de propylène et de benzine peut parfaitement donner les rapports de 3

de C pour 4,7 à 4,8 d'hydrogène; en outre, si la réaction donnait de l'allène, ce n'est pas à l'état de traces qu'on devrait l'obtenir, mais au moins en quantité notable.

EXPÉRIENCES DE M. AARLAND (¹).

M. Aarland a électrolysé les acides itaconique (²), mésaconique et citraconique pour tâcher d'isoler les allylènes isomériques, prévus jusqu'au nombre de six par M. Carstanjen. L'électrolyse de l'itaconate de potasse, en présence du carbonate de potasse maintenu en excès, lui a donné de l'acide carbonique, un peu d'allylénure argentique et un hydrocarbure non absorbable par le nitrate d'argent ammoniacal. Le gaz absorbé par le brome a donné un liquide en quantité insuffisante pour prendre un point d'ébullition. Deux analyses indiquent un excès et d'hydrogène et de carbone : 18,72 et 18,73 pour 100 de C au lieu de 18; et 2,77 et 3,27 pour 100 de H au lieu de 2 pour 100; un dosage de brome a donné 79,88 pour 100 au lieu de 80.

Pour prouver que c'est un carbure tétratomique, il le chauffe avec du brome en tube scellé à 100°-110°, pendant toute une journée; il observe qu'il y a formation d'acide bromhydrique, avec une petite pression et obtient 0^{gr},159 d'un produit cristallisé et d'odeur forte. Il indique que des recherches ultérieures seront nécessaires pour savoir de quel corps il s'agit. Avant de décrire mes expériences, je ferai remarquer que les dosages de carbone et d'hydrogène autorisent aussi bien l'hypothèse du bromure de propylène que celle du bromure d'allylène : en effet, le bromure de propylène demande 17,82 pour 100 de carbone

---

(¹) AARLAND, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. VI, p. 256.

(²) Cette électrolyse a été faite antérieurement par M. Kekulé, qui a simplement constaté l'absence d'allylène.

et 2,97 pour 100 d'H. Le chiffre de brome, dans ce cas, devrait être 79,2, qui ne s'écarte pas beaucoup du chiffre trouvé. Si nous considérons donc le corps obtenu par M. Aarland comme du bromure de propylène, nous nous expliquerons facilement :

1° La nécessité de le chauffer en tube scellé, avec un excès de brome, pour obtenir un dérivé tétrabromé;

2° Le dégagement d'acide bromhydrique dans la réaction;

3° Enfin, le très faible rendement de la substance : 0gr,159.

Ce qui me semble encore ajouter à la vérité de cette interprétation de l'expérience de M. Aarland, où nous ne trouvons que le fait un peu contradictoire de la présence d'un excès de brome et de carbone dans les dosages, c'est que si l'on fait la somme des poids de carbone, d'hydrogène et de brome donnés par l'analyse en prenant les chiffres les plus faibles, on trouve le nombre 101,37 au lieu de 100. Quant à la formation du composé tétrabromé, en partant du bromure de propylène, elle peut parfaitement s'expliquer. M. Linnemann (¹) a montré, en effet, que l'action du brome sur le bromure de propylène pouvait donner un dérivé tétrabromé fondant à 60°.

Voici maintenant mes expériences. J'ai opéré en employant des solutions de plus en plus concentrées d'itaconate de potasse. L'acide qui a servi à mes expériences fondait à 161°. L'appareil électrolytique se composait d'un vase de pile contenant 55cc. Le vase extérieur exigeait 100cc d'eau distillée pour immerger complètement le vase poreux.

J'ai opéré avec 6 éléments Bunsen; chacune des opérations a été faite en trois fois, de façon à entretenir le courant entre douze heures et vingt heures. Dans la première

(¹) LINNEMANN, *Liebig's Annalen*, t. CXXXVI, p. 64.

expérience, on a employé 10gr d'acide itaconique; 15gr dans la seconde, 20gr dans la troisième. Chacune des opérations s'étant passée de même, je ne décrirai que la dernière. On a neutralisé au bain-marie 20gr d'acide itaconique par le carbonate de potasse et l'on a mis un excès de ce dernier, soit en tout 35gr; le gaz qui se dégageait au pôle positif passait dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, dans un peu d'eau, puis dans un tube Schlœsing contenant du brome; enfin, à la sortie, le gaz était recueilli sur la cuve à eau et examiné; il ne s'est dégagé que de l'oxygène après l'expulsion de l'air. Quand le gaz passait très rapidement, on ouvrait le vase de pile et on le neutralisait s'il était acide.

Le premier jour, le courant fut maintenu pendant deux heures. Le contenu du vase intérieur était devenu acide; on a ajouté alors environ 1gr de carbonate de potasse pour le neutraliser, puis 20gr de ce même sel, et le second jour on a fait passer le courant pendant six heures et demie. Au bout de quatre heures trois quarts, on a neutralisé par environ 1gr de sel et ajouté en tout 5gr environ de carbonate de potasse.

Le troisième jour, le liquide était neutre. Le courant a passé une heure; on a alors ajouté 5gr de carbonate, puis continué à faire passer le courant pendant trois heures. Ainsi donc, l'électrolyse a duré dix-neuf heures et demie et 65gr de carbonate de potasse ont été ajoutés à l'acide.

Le nitrate d'argent était très faiblement précipité en noir; le brome, décoloré par la potasse, n'a donné qu'une petite quantité de bromure liquide. Les bromures réunis ont été séchés, et j'ai essayé d'en prendre le point d'ébullition, ce qui était difficile, vu leur petite quantité. Le bromure se décompose en partie à la distillation; il se dégage de l'acide bromhydrique et il passe un liquide légèrement coloré en jaune. Ce liquide a distillé entre 225° et 245°, et il est resté dans le tube un peu de matière noire.

Le brome a été dosé par la chaux :

Substance	0,4238
AgBr	0,8340

ce qui fait

Br pour 100.........	83,70

La propriété du bromure de se décomposer à l'ébullition semble nous indiquer la présence d'un tétrabromure ou d'un bibromure assez élevé; toutefois, le chiffre de brome ne correspond pas à un corps défini, mais à un mélange.

Le précipité argentique noir recueilli sur un filtre a été lavé, introduit avec le filtre dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis légèrement chauffé ; il a donné naissance à un gaz précipitant en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal : ce gaz est donc de l'acétylène.

En résumé, dans l'électrolyse de l'acide itaconique, s'il se forme un gaz qui passe à travers le réactif argentique, ce gaz n'est pas pur. Il ne se forme qu'en très faible quantité.

On peut, je crois, de tous ces faits tirer la conclusion suivante :

1° Jusqu'ici, l'allène n'a point été isolé.

2° Les réactions normales qui sembleraient devoir le fournir ne permettant point d'obtenir ce carbure, il est possible que l'instabilité de son édifice moléculaire empêche de l'isoler.

Il est, au reste, remarquable que les deux savants qui croyaient avoir obtenu ce gaz étaient partis de corps qui, normalement, ne devaient pas le donner : en effet, c'est sur l'épidichlorhydrine β qu'avait opéré M. Hartenstein. Ce corps a pour formule

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CHCl \end{array}$$

et l'enlèvement des deux Cl, si cet enlèvement se faisait, ne pourrait donner, à moins de transposition moléculaire, qu'un corps à chaîne fermée. De même avec l'acide itaconique dont est parti M. Aarland, on ne pourrait obtenir l'allène. Si l'on admet, en effet, pour cet acide, une des trois formules suivantes :

$$=CH-\underset{\underset{CO^2H}{|}}{CH}-CH^2-CO^2H,$$

$$CO^2H-CH=CH-CH^2-CO^2H,$$

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}CH-CO^2H\\ |\\ CH-CO^2H\end{array}\right.$$

on voit que l'électrolyse conduirait soit à un corps à chaîne fermée, soit à un composé renfermant des carbones ne pouvant se saturer réciproquement.

Nous concluons de ces faits que, s'il existe des carbures alléniques, ceux-ci ne peuvent se former que très difficilement et que, jusqu'à des expériences donnant des résultats plus positifs, il est permis de révoquer en doute leur existence.

CONCLUSIONS.

Les réactions si simples exposées dans ce travail ne donneraient qu'une idée fort imparfaite des difficultés particulières que présente l'étude des carbures acétyléniques.

La rareté des matières premières, la complexité des opérations pour l'obtention des carbures, les rendements souvent très mauvais ne sont rien encore auprès des complications d'un ordre différent et qu'il est difficile d'éviter : je veux parler de la facile altération des produits, de leur polymérisation sous l'influence des réactifs, des migrations accomplies dans l'intérieur de la molécule sans qu'on en soit averti par les modifications des propriétés physiques,

enfin du mélange constant non seulement des carbures isomériques, mais encore de produits éthérés lorsqu'on s'adresse à la potasse alcoolique.

Je ne me dissimule pas que, si j'ai pu résoudre le plus grand nombre de ces difficultés, j'ai dû laisser bien des points sans réponse définitive. La partie théorique de mon travail était, d'ailleurs, particulièrement ingrate : il a fallu, en effet, réunir, commenter, discuter et classer les travaux des nombreux savants qui se sont occupés de cette question.

Quoi qu'il en soit, il me reste à résumer rapidement les conclusions que je crois devoir tirer de mon travail.

Les carbures tétratomiques, abstraction faite des carbures alléniques, dont l'existence est très douteuse, peuvent, au point de vue de l'hydratation ([1]), se ranger en deux classes.

([1]) L'hydratation au moyen de l'acide sulfurique exige une transposition moléculaire pour donner naissance soit à une aldéhyde, soit à une acétone, et il est possible que cette hydratation se fasse en deux phases qui peuvent, au point de vue du résultat, se confondre en une seule.

Il est hors de doute qu'il y ait fixation de l'acide sur le carbure acétylénique, et il est vraisemblable que cette fixation se fait de la même façon que dans les carbures éthyléniques où le composé a pour formule

$$\begin{array}{c} R - CH - CH - R. \\ \quad | \qquad | \qquad \\ \quad SO^4H \; H \end{array}$$

Si nous admettons que dans les carbures acétyléniques la formule est semblable, nous avons

$$\begin{array}{c} R - C = C - R, \\ \quad | \qquad | \qquad \\ \quad SO^4H \; H \end{array}$$

corps qui devrait donner, par sa décomposition au moyen de l'eau, naissance à un alcool incomplet

$$\begin{array}{c} R - C = C - R; \\ \quad | \qquad | \qquad \\ \quad OH \quad H \end{array}$$

mais, comme ces alcools ne sont pas stables, il se produit immédia-

1° Les carbures acétyléniques vrais et substitués donnant naissance à des acétones, excepté pour l'acétylène qui donne une aldéhyde.

---

tement une transformation moléculaire, qui donne naissance à des acétones.

C'est bien à l'instabilité de ces alcools que l'on doit la formation de ces acétones : en effet, la saponification, au moyen de l'oxyde de plomb et en présence de l'eau, des éthers chlorhydriques correspondant à ces alcools non saturés, ou des éthers mixtes, ou encore des éthers acétiques, donne naissance à des acétones. Pour n'en fournir qu'un exemple, nous pouvons citer l'éther acétique correspondant au stilbène monobromé qui donne, par saponification, la désoxybenzoïne, qui est une acétone,

$$\underbrace{\begin{array}{c} C^6H^5-CH=\underset{\displaystyle O^2C^2H^3}{\underset{|}{C}}-C^6H^5, \end{array}}_{\text{Éther acétique du diphényléthylène (acétate de diphénylvinyle).}} \qquad \underbrace{C^6H^5-CH^2-CO-C^6H^5.}_{\text{Désoxybenzoïne.}}$$

L'acide sulfurique peut, au point de vue hypothétique, se combiner de deux autres manières, avec les carbures acétyléniques. On peut représenter ces combinaisons par les formules suivantes :

$$1^\circ \quad R-\underset{\displaystyle SO^3H}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-R, \qquad 2^\circ \quad R-\underset{\displaystyle SO^4}{\underset{\|}{C}}=\underset{\displaystyle H^2}{\underset{\|}{C}}-R.$$

Nous allons démontrer que ni l'une ni l'autre de ces formules n'est admissible.

La première indique un composé analogue à l'acide iséthionique, et, d'après ce que nous savons sur ce corps, nous pouvons en déduire que le produit qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le carbure acétylénique n'y est pas comparable. Tandis qu'en effet, l'acide iséthionique et ses sels ne se décomposent pas par l'ébullition en présence de l'eau, et présentent une très grande stabilité, au contraire, le composé obtenu avec le carbure acétylénique se décompose déjà à froid par l'action de l'eau, et il est complètement détruit par l'ébullition ; fait de tout point comparable à la décomposition de l'acide sulfovinique.

La seconde des formules que nous avons exposées plus haut donnerait directement naissance à une acétone au moyen de l'eau, et sans transposition moléculaire,

$$R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H^2}{\underset{\|}{C}}-R;$$

mais, s'il en était ainsi, le dérivé sulfo-conjugué ne posséderait plus la

2° Les carbures biéthyléniques donnant naissance à des produits dérivés des glycols.

La distinction entre les carbures acétyléniques vrais et les carbures acétyléniques substitués peut alors se faire au moyen des réactifs cuivreux et argentique, et l'on peut représenter, par le tableau suivant, la classification des carbures quadrivalents.

---

fonction acide, et nous savons qu'au contraire ces combinaisons peuvent donner des sels. Au reste, on ne connaît jusqu'ici aucun composé analogue. Il est donc probable que la réaction se passe comme nous l'avons indiqué en premier lieu.

Cette façon de voir est encore confirmée par ce fait qu'avec les carbures acétyléniques vrais, on obtient des méthylacétones; le groupe acide s'est porté ici sur le carbone le moins hydrogéné, fait absolument comparable à ce qui se passe avec les carbures éthyléniques terminaux, où l'on obtient toujours, à part l'éthylène, des alcools secondaires.

Carbures se combinant à quatre atomes d'un corps univalent.

Réactifs cuivreux et argentique.	Combinaison.	Par hydratation, donnent naissance à des méthylacétones; à une aldéhyde pour le premier terme. Se combinent au bichlorure de mercure.		Acétyléniques. Groupement fonctionnel $—C\equiv CH$.
	Pas de combinaison.	Bichlorure de mercure. — Combinaison.	Par hydratation, donnent naissance à des acétones.	Acétyléniques substitués. Groupement fonctionnel $R-C\equiv C-R$.
		Bichlorure de mercure. — Pas de combinaison.	Par hydratation, donnent des glycols ou des produits dérivés de ceux-ci.	Biéthyléniques.
		?..........	Hydratation?	Alléniques.

N. B. — Le tolane n'a pas donné de combinaison avec le bichlorure de mercure, ce qui peut être attribué soit à la présence de deux groupes aromatiques, soit à son poids moléculaire élevé.

Au point de vue pratique, pour la préparation des carbures, il vaut mieux opérer, si c'est possible, avec un dérivé bromé qu'avec un dérivé chloré; l'enlèvement de l'acide bromhydrique est plus facile et le rendement meilleur.

Pour la chloruration ou la bromuration, si l'on emploie le perchlorure de phosphore ou le chlorobromure de phosphore, on ne peut pas indifféremment verser l'acétone ou l'aldéhyde sur la combinaison minérale ou inversement. Si l'on opère, en effet, avec une aldéhyde ou une acétone qui puisse se polymériser facilement, il est indispensable de faire tomber goutte à goutte le liquide aldéhydique sur le composé halogéné du phosphore, sous peine d'obtenir de mauvais résultats. C'est ainsi que, si l'on verse peu à peu le perchlorure de phosphore dans l'aldéhyde œnanthylique, on obtient une masse épaisse, noire, et un très mauvais rendement ; il sera excellent, au contraire, si on pratique l'opération d'une façon inverse. Pour les acétones supérieures, la réaction marche généralement aussi bien dans un sens que dans l'autre.

Le dérivé chloré ou bromé correspondant au carbure saturé étant obtenu, on le transforme en dérivé éthylénique monohalogéné au moyen de la potasse alcoolique.

Ce dérivé étant isolé, il est nécessaire, si l'on veut obtenir un carbure acétylénique vrai, d'employer la potasse sèche. La potasse alcoolique donne bien, en effet, naissance au carbure acétylénique; mais, dès que le carbure est libre, il y a transformation, et transformation d'autant plus considérable que le contact avec la potasse alcoolique est plus prolongé, de sorte que l'on obtient, presque toujours, un mélange d'isomères. On ne pourra considérer comme carbure acétylénique pur que le produit régénéré de sa combinaison cuprique, si l'on s'est servi de la potasse alcoolique.

En tous cas, il est préférable d'employer la potasse

fondue au moment même de s'en servir, et de maintenir, en tube scellé, le contact pendant 24 à 36 heures, à la température de 140°-150°.

Il est cependant des cas où l'emploi de l'un ou l'autre de ces réactifs devrait être indifférent. Ce sont ceux où la migration ne peut avoir lieu, par exemple, avec l'isopropylacétylène, le phénylacétylène et les deux premiers termes de la série, l'acétylène et l'allylène. Dans ces cas, la solution de potasse alcoolique devrait même être préférée à cause de la solubilité des composés halogénés éthyléniques.

Pour les carbures acétyléniques substitués, je n'ai pas encore observé jusqu'ici de migration, et l'on peut se servir de potasse alcoolique. Cependant il est presque impossible de séparer une petite quantité d'éther éthylénique correspondant au carbure, et mieux vaut encore ici employer la potasse sèche.

Il est préférable d'opérer le traitement par la potasse, au bain-marie, dans un appareil à reflux, si la volatilité du carbure ne s'y oppose pas; on économise ainsi un temps assez long. Si l'on opère en tube scellé, il ne faut pas, en général, dépasser la température de 140°; sans quoi la solution de potasse alcoolique noircit fortement et les rendements deviennent très faibles.

Lorsqu'on a obtenu le carbure acétylénique, il faut, pour l'hydrater avec l'acide sulfurique, opérer à la température la plus basse possible, sans atteindre cependant la solidification de l'acide sulfurique. Sans cette précaution, on obtient des réactions très complexes et la formation de polymères. Il est préférable de neutraliser, en présence de la glace, le dérivé sulfoconjugué par un carbonate alcalin, avant de distiller.

Pour caractériser les carbures acétyléniques à terme élevé, il est indispensable de se servir de la solution alcoolique de nitrate d'argent, surtout si l'on est en pré-

sence de mélanges, comme il arrive dans la réaction de la potasse alcoolique sur les dérivés chlorés ou bromés des aldéhydes, des méthylacétones, ou des bromures ou chlorures éthyléniques terminaux. Le nitrate d'argent et le chlorure cuivreux ammoniacal sont, en effet, infidèles dans ce cas.

Je ferai remarquer que le procédé d'hydratation par l'acide sulfurique est un moyen précieux pour démontrer la tétratomicité des carbures. On ne peut, en effet, obtenir d'aldéhyde ou d'acétone par ce moyen qu'à la seule condition d'opérer sur un carbure quadrivalent. L'obtention des acétones est simple, le rendement est considérable, et il est bien plus facile de les purifier que les tétrabromures correspondant au carbure acétylénique générateur. Enfin, tandis que le tétrabromure formé ne peut généralement pas servir pour une opération ultérieure, l'oxydation des acétones, au contraire, donnera naissance à des produits de dédoublement qui pourront servir à fixer la constitution du carbure quadrivalent générateur. Il est vrai que l'oxydation des carbures est relativement facile, et qu'on admet généralement que la rupture de la chaîne se fait à l'endroit de la triple soudure; mais il faut, auparavant, déterminer la tétratomicité du carbure. Cette oxydation du carbure doit, au reste, donner les mêmes produits que l'oxydation de l'acétone obtenue par hydratation de ce même carbure, et il y aurait là un point intéressant à vérifier.

Il est remarquable que les isomères, aussi bien dans les carbures que dans les acétones, possèdent, à partir de l'œnanthylidène, des propriétés physiques presque identiques. On a depuis longtemps constaté, au reste, qu'à mesure qu'on s'élevait dans les séries, l'écart entre deux isomères était d'autant moins considérable, au point de vue de la température d'ébullition, que les corps étaient plus riches en carbone. Ainsi l'aldéhyde œnanthylique et

la méthylacétone qui lui correspond ont le même point d'ébullition, 151°; il en est de même de l'aldéhyde caprylique et de la méthylacétone isomérique; leur point d'ébullition est en effet de 171°. Les densités sont de même extrêmement voisines.

Le point d'ébullition du dérivé éthylénique chloré est sensiblement le même, à part les deux premiers termes, que celui de l'aldéhyde ou de l'acétone génératrice.

Les acétones synthétiques ont, en général, un point d'ébullition situé 40° à 45° plus haut que le carbure acétylénique générateur.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

Par M. H. LESCŒUR.

PREMIER MÉMOIRE.

CRITIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS. MÉTHODES ET APPAREILS.

PREMIÈRE PARTIE.

1. Henri Sainte-Claire Deville a montré, par un grand nombre d'expériences, que certains composés gazeux ou volatils, portés à une température suffisamment élevée, se résolvent en leurs éléments; mais en général, pour une température donnée, cette décomposition n'est que partielle. Ainsi l'eau fortement chauffée se change en un mélange d'oxygène, d'hydrogène et d'une portion de vapeur d'eau non décomposée, mélange où la force élastique des éléments séparés par la chaleur croît avec la température.

Il a donné le nom de *dissociation* aux phénomènes de cette espèce (¹).

Les expériences d'Henri Sainte-Claire Deville ont porté sur des composés gazeux difficilement décomposables. Aux températures élevées auxquelles la dissociation devenait sensible, il n'était pas possible de mesurer les tensions de dissociation. Les lois exactes du phénomène restaient à déterminer : c'est l'œuvre de M. Debray.

Ce savant a simplifié le problème. Il a expérimenté sur des corps qui produisent en se décomposant un solide et un gaz ou une vapeur. Il a pu, en opérant dans un espace vide d'air, et à une température déterminée, mesurer la tension du gaz ou de la vapeur mis en liberté et obtenir ainsi directement la tension de dissociation.

2. *Expérience avec le carbonate de chaux.* — Le premier composé auquel s'est adressé M. Debray a été le carbonate de chaux. Les expériences sur la dissociation du carbonate de chaux ont été communiquées à l'Académie des Sciences dans la séance du 18 mai 1867 (²). Elles sont aujourd'hui classiques. Rappelons seulement :

1° Que la décomposition en vase clos du carbonate de chaux, à une température déterminée, est limitée par une tension maximum de l'acide carbonique dégagé;

2° Que cette tension croît avec la température;

3° Que sa valeur est indépendante de la proportion du carbonate de chaux décomposé.

3. *Expérience avec le phosphate de soude.* — Un an après, dans un second Mémoire inséré aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, M. Debray comparait la dissociation du carbonate de chaux et la décomposition par la chaleur des sels hydratés et établissait les analogies et

---

(¹) HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique de Paris*; 1864-1867.

(²) H. DEBRAY, *Recherches sur la dissociation* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 603).

les dissemblances qui existent entre les deux phénomènes [1].

Chauffons, par exemple, le phosphate de soude ordinaire; ce sel émet une quantité de vapeur d'eau d'autant plus forte que sa température s'élève davantage. M. Debray constate, de plus, que la tension de la vapeur émise à une température donnée est, pendant une première période, constante et indépendante du degré de décomposition de l'hydrate. Le phénomène est jusqu'ici comparable à la dissociation du carbonate de chaux.

Mais lorsque, par les progrès de la décomposition, l'hydrate arrive à ne plus contenir que $15^{éq}$ d'eau, la tension, pour une température déterminée, prend une valeur nouvelle, inférieure à la première. Cela tient à ce que le phosphate de soude forme deux hydrates. La tension observée en premier lieu est celle du degré maximum d'hydratation et la tension consécutive correspond à la transformation totale du sel dans le second degré d'hydratation.

Les appareils employés par M. Debray pour déterminer les tensions de dissociation des sels hydratés sont devenus classiques. Il n'est point utile de les décrire longuement. On introduit dans un tube en verre l'hydrate salin à dissocier, à côté d'un petit manomètre à mercure. Cela fait, on étrangle le tube à sa partie supérieure et l'on scelle à la lampe, après y avoir fait et maintenu quelque temps le vide aussi parfait que possible. Le tube, ainsi préparé, est placé à une température fixe, dans un grand vase plein d'eau, dont les parois transparentes permettent de viser avec un catéthomètre le niveau du mercure dans les deux branches du manomètre.

4. M. Debray n'a point étudié en détail la dissociation

---

(1) H. Debray, *Recherches sur la dissociation* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 194, et t. LXXIX, p. 890).

des sels hydratés; cependant la fécondité de la méthode qu'il inaugurait ne lui échappait pas, et il écrivait les lignes suivantes, comme une invitation à explorer cette nouvelle voie : « Ce mode de décomposition des corps, qui peuvent s'unir en plusieurs proportions définies (hydrates des sels, par exemple), sera certainement appliqué avec profit pour l'étude de ces combinaisons et pour en fixer le nombre et la composition. »

Plusieurs applications ont été faites des principes précédents. Je citerai en France :

Le Mémoire de M. Isambert sur les chlorures ammoniacaux (*Annales scientifiques de l'École Normale*; 1868).

Le Mémoire de MM. Troost et Hautefeuille sur les hydrures métalliques (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII).

Une expérience de M. A. Ditte sur la dissociation de l'acide iodique hydraté (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris; 1870).

Les Notes de M. Troost sur de nouvelles combinaisons des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique avec l'ammoniaque, insérées aux tomes LXXXVIII et XCII des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*; 1879 et 1881).

Enfin un travail de M. Troost, où la dissociation de l'oxalate de potasse hydraté est appliquée d'une façon fort ingénieuse à résoudre la question des densités de vapeurs anomales (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 407).

De toutes ces expériences, une seule concerne, à proprement parler, les hydrates : c'est celle de M. Ditte.

A l'étranger, il existe sur la matière quelques recherches d'une certaine étendue.

5. M. G. Wiedemann se sert d'une disposition employée

avant lui par Magnus pour déterminer la tension maximum des liquides (1).

Sur un manchon en fer servant de réservoir commun sont adaptés un certain nombre de baromètres tronqués, dans l'extrémité fermée desquels se trouvent logés et retenus, au moyen d'un ressort d'acier, quelques fragments de l'hydrate salin à étudier. Ces baromètres ont été remplis dans le vide avec du mercure bouilli, puis retournés et mastiqués exactement sur le manchon en fer qui se trouve plein de mercure. L'appareil représente, en somme, une série de baromètres ayant le réservoir commun.

On plonge le tout dans un bain, qu'on amène à une température déterminée, et l'on note pour chaque baromètre la dépression de la colonne mercurielle.

L'appareil de Magnus est excellent; on sait que, pour la mesure des tensions maxima de l'eau, ses indications s'éloignent peu des résultats de Regnault; mais l'adaptation qui en a été faite à la mesure de la tension de la vapeur d'eau émise par des corps solides lui enlève une partie de sa précision.

On connaît la difficulté que l'on rencontre habituellement à remplir un baromètre sans air ni humidité, et la presque impossibilité où l'on se trouve d'effectuer cette opération d'une manière convenable quand la chambre barométrique renferme des corps solides toujours plus ou moins poreux. La précaution prise par l'auteur de remplir dans le vide et avec du mercure bouilli les baromètres contenant le sel à dissocier n'est pas une pratique suffisante pour assurer l'exactitude des mesures.

---

(1) G. WIEDEMANN, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*, 1874, Jubelband, p. 474). — *Sur la dissociation des sels hydratés; observations subsidiaires* (*Annales de Poggendorff*, t. CLIII, p. 600).

Quoi qu'il en soit, cette méthode, convenablement employée, eût pu donner des résultats ; mais l'usage qu'en a fait M. Wiedemann est tout à fait impropre et ses expériences ne comportent aucune conclusion. Le fait est d'autant mieux à remarquer que cet auteur a prétendu contester àM. Debray la priorité de sa découverte.

Les sels employés ont été tous choisis, je ne sais pourquoi, dans les sulfates de la série magnésienne, qui se trouvent peu propres à l'étude des phénomènes de dissociation.

Enfin, défaut capital, aucune analyse chimique n'indique la teneur en eau des substances employées. Les cristaux séjournaient un temps variable dans le vide sec et, dans certains cas, *étaient très effleuris*, nous dit M. Wiedemann. Il faut cependant que cette efflorescence ait été bien superficielle, puisque les degrés inférieurs d'hydratation, avec leur tension distincte, n'ont point été atteints. Bien plus, à propos du sulfate de magnésie, expérience que j'ai reprise, les matières employées par M. Wiedemann, et que l'on suppose être l'hydrate $MgO, SO^3, 7HO$ et les produits intermédiaires de sa déshydratation, contiennent plus de $7^{éq}$ d'eau, comme je le démontrerai. Les tensions de vapeur mesurées se rapportent donc, non à l'hydrate normal à 7^{mol} d'eau, mais à un degré supérieur d'hydratation ou à la solution saturée.

6. M. A. Naumann (1) d'une part, MM. H. Precht et K. Kraut (2), de l'autre, ont employé, pour le même ordre de recherches, l'appareil imaginé jadis par Gay-Lussac pour déterminer les tensions de vapeur, et modifié plus tard par M. Hoffmann. Ils faisaient passer sous le mercure, dans l'intérieur de la chambre barométrique, les

---

(1) A. Naumann, *La dissociation du sulfate de cuivre* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. VII, p. 1595; 1874).

(2) H. Precht et K. Kraut, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 129).

cristaux des sels hydratés et observaient la dépression produite dans la hauteur mercurielle. J'ai fait observer, à propos des expériences de M. Wiedemann, la difficulté que présente l'introduction sans air ni humidité dans l'espace barométrique de substances solides. La même objection se présente ici avec plus de force et vient restreindre le degré de précision des mesures.

Un certain nombre de sels hydratés dégagent l'eau avec difficulté quand on les chauffe, de sorte que l'équilibre s'établit lentement et la tension limite n'est obtenue qu'après beaucoup de temps. Dans le refroidissement, ils présentent un phénomène inverse et ne réabsorbent l'eau qu'avec lenteur. Celle-ci présente, pendant un certain temps, un excès de force élastique. C'est à des sels de ce genre, comme le sulfate de cuivre, le sulfate de protoxyde de fer, le sulfate de chaux, que MM. Naumann, Precht et Kraut se sont adressés. Ils ont vu la grande lenteur avec laquelle s'établit la tension de la vapeur émise, et observé que les hydrates de cette espèce, échauffés puis ramenés à la température initiale, présentent une tension nouvelle différente de la première tension. Tous ces faits sont exacts, mais ne prouvent nullement que, « à une température donnée, la tension de dissociation d'un hydrate salin n'est point constante ». Ils indiquent seulement que les expériences n'ont point été suffisamment prolongées et que l'équilibre n'a point été atteint.

7. Signalons également les recherches de M. A. Parreau, d'Utrecht ([1]). Celui-ci emploie, pour déterminer les tensions de dissociation, un appareil qu'il nomme *baromètre-pompe*. Cet instrument se compose essentiellement d'un baromètre, dont l'extrémité supérieure est munie d'un robinet à trois voies permettant de faire communiquer la chambre barométrique :

([1]) A.-H. PARREAU, *Sur la dissociation des hydrates salins* (*Ann. de Poggendorff*, nouvelle série, t. I, p. 55).

1° Avec une machine à faire le vide ;

2° Avec une ampoule renfermant l'hydrate à dissocier ;

En manœuvrant le robinet, on peut donc à volonté :

1° Faire le vide dans la chambre barométrique et la dessécher ;

2° Faire le vide sur le sel hydraté et le déshydrater partiellement ;

3° Mettre en communication le sel avec l'espace barométrique.

Le tout plonge dans un bain d'eau dont la température peut être élevée et maintenue constante.

M. Parreau a soumis à l'expérience quatre sels hydratés :

Le chlorure de strontium......	$SrCl, 6HO$
Le sulfate de cuivre	$CuO, SO^3, 5HO$
Le sulfate d'urane............	$UrO_2, SO^3, 3HO$
Et le chlorure de baryum......	$BaCl, 2HO$

Il a recherché comment varient leurs tensions, quand on les déshydrate progressivement, et a reconnu l'existence de degrés inférieurs d'hydratation. Il a, de plus, déterminé les tensions de dissociation des différents hydrates en fonction de la température.

Le travail de M. Parreau est conçu d'une façon très rationnelle ; mais son appareil ne se prête qu'à des recherches concernant une portion restreinte de l'échelle des températures, en raison de la présence d'un robinet destiné à tenir le vide. Ce mode de fermeture cesse de fonctionner au-dessus de 60°.

8. *Méthode de la vitesse de dissociation.* — Beaucoup de chimistes ont pensé, principalement en vue de l'étude des hydrates salins, à mesurer la vitesse avec laquelle ces composés se dissocient à une température fixe. Lorsque, par les progrès de l'efflorescence, un hydrate est totalement décomposé en une autre combinaison moins hydratée et de tension nouvelle, l'allure de la dissociation

change brusquement, et l'observateur se trouve averti de l'existence d'un nouveau composé.

Je signalerai la détermination par cette méthode des différents sels acides qui se forment dans la dissociation de l'acétate acide de M. Berthelot

$$C^4H^3NaO^4, 2C^4H^4O^4.$$

Ce composé est abandonné sous une petite cloche, en présence d'un excès de chaux sodée, à la température uniforme de 100°. On mesure la perte de poids p pendant un intervalle de temps t. La perte pendant l'unité de temps ou la *vitesse moyenne de dissociation* pour la période considérée sera $\frac{p}{t}$. Les valeurs successives que prend cette vitesse jusqu'à l'entière décomposition se trouvent dans le Tableau suivant et, en regard, la composition du sel acide à la fin de la période considérée :

				Vitesse de dissociation. Acide acétique perdu par heure.
				gr
$C^4H^3NaO^4$ +	1,99	$C^4H^4O^4$	liquide........	0,104
»	1,80	»	»	0,026
»	1,75	»	»	0,012
»	1,40	»	solide........	0,049
»	1,04	»	»	0,059
»	0,95	»	»	0,0135
»	0,91	»	»	0,015
»	0,85	»	»	0,014
»	0,71	»	»	0,020
»	0,67	»	»	0,029
»	0,54	»	»	0,019
»	0,45	»	»	0,009
»	0,37	»	»	0,008
»	0,33	»	»	0,007
»	0,31	»	»	0,008
»	0,27	»	»	0,007
....	....	....	....	....
»	0,11	»	»	0,007
»	0,03	»	»	0,003

Plusieurs périodes se manifestent nettement dans la dissociation de l'acétate acide de soude. Celles qui correspondent au biacétate $C^4H^3NaO^4, C^4H^4O^4$ et au sesquiacétate $C^4H^3NaO^4, \frac{1}{2}C^4H^4O^4$ sont bien délimitées (ce dernier n'a encore pu être caractérisé comme composé défini, par aucune autre méthode). La période correspondant au triacétate offre une apparence de confusion dont nous aurons l'explication plus tard.

9. Un chimiste allemand, M. W. Müller-Erzbach [1], a voulu aller plus loin dans cette voie. Il place, au milieu d'un espace clos et parfaitement desséché par de l'acide sulfurique, l'hydrate à dissocier, et de l'eau distillée dans deux récipients identiques, et il mesure les vitesses v et V avec lesquelles les deux systèmes se déshydratent. Il aurait, en appelant h et H la tension de dissociation de l'hydrate et la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température considérée,

$$\frac{v}{V} = \frac{h}{H},$$

relation qui permettrait de calculer h.

On trouve ainsi pour les deux hydrates du phosphate de soude, à 16°-17°, 0,67 et 0,30 comme valeurs de $\frac{v}{V}$, rapports qui s'éloignent notablement des nombres 0,72 et 0,50 déduits des mesures de M. Debray pour les valeurs

---

(1) W. Muller-Erzbach, *Tension de vapeur de quelques substances hygroscopiques* (*Carl. Repert.*, t. XVII, p. 652). — *Observations comparatives sur la différence dans la tension de vapeur de diverses substances hygroscopiques* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*; 1881). — *De la dissociation des sels hydratés....* (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. XXIII, p. 607, et t. XXVI, p. 409). — *La dissociation du vitriol de cuivre*. Réponse à une Communication de M. Lescœur (*Bulletin de la Soc. chim. de Berlin*, t. XXIX, p. 2877). — *La dissociation du vitriol de cuivre aux températures élevées* (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. XXXII, p. 313).

correspondantes de $\frac{h}{H}$. L'expérience s'accorde donc assez mal avec la méthode.

Il n'en peut être autrement. En effet, la vitesse de dissociation ne dépend pas uniquement de la tension de dissociation, comme le suppose M. W. Müller-Erzbach. Elle dépend aussi de l'état physique des corps. Une solution émet la vapeur d'eau de toute autre façon qu'un corps solide. Un sel en gros cristaux ne s'effleurit pas comme le même produit en poudre ténue.

L'expérience sur l'acétate acide de soude est instructive à cet égard. Le sel liquéfié présente d'abord des vitesses de dissociation décroissantes. Sans doute un changement de même sens a lieu dans la tension de la vapeur émise, qui se comporte comme celle d'une dissolution en voie de concentration. Le sel devient ensuite solide et la vitesse de dissociation acquiert subitement une valeur quadruple. On peut s'assurer directement que la tension de dissociation ne présente pas un accroissement correspondant. La nouvelle allure doit donc être attribuée à la solidification du produit.

Les trois périodes qui viennent ensuite devraient offrir des vitesses de dissociation uniformes, pour correspondre aux tensions propres des trois acétates définis. Or, pendant la seconde période surtout, il est visible que la vitesse de dissociation s'accroît à mesure que la proportion de sel dissocié augmente. Le même phénomène s'observe avec le vitriol bleu et d'autres sels. Les cristaux du début, durs et compacts, s'effleurissent mal. Réduits en poudre par les progrès de la décomposition, ils s'effleurissent de mieux en mieux.

En résumé, les considérations tirées de la *vitesse de dissociation* fournissent des renseignements précieux au point de vue de l'existence des hydrates et des composés analogues ; mais elles ne peuvent donner aucune indica-

tion absolue ou relative sur la valeur des tensions de dissociation. La *vitesse de dissociation,* en effet, est non seulement une fonction de la tension de dissociation, mais elle dépend aussi de l'état physique des corps, élément qui échappe à toute mesure. La *vitesse d'évaporation* de l'eau *liquide* n'est point comparable à la *vitesse de dissociation* des hydrates solides (1).

DEUXIÈME PARTIE.

10. Je vais maintenant exposer les méthodes que j'ai employées pour déterminer les tensions de dissociation. Elles sont au nombre de deux :

La première consiste à apprécier *directement* la tension que présente la substance placée dans la chambre vide d'un baromètre et chauffée à une température déterminée.

La seconde méthode repose sur le principe suivant : on maintient l'hydrate dissociable à une température donnée, dans un espace clos et rempli d'air, atmosphère confinée, dont on prend ensuite l'état hygrométrique.

Méthode directe. — L'appareil dont je me suis servi a beaucoup de rapport avec la disposition employée par M. Troost dans ses recherches sur la vapeur de l'hydrate de chloral (2). Il se compose essentiellement :

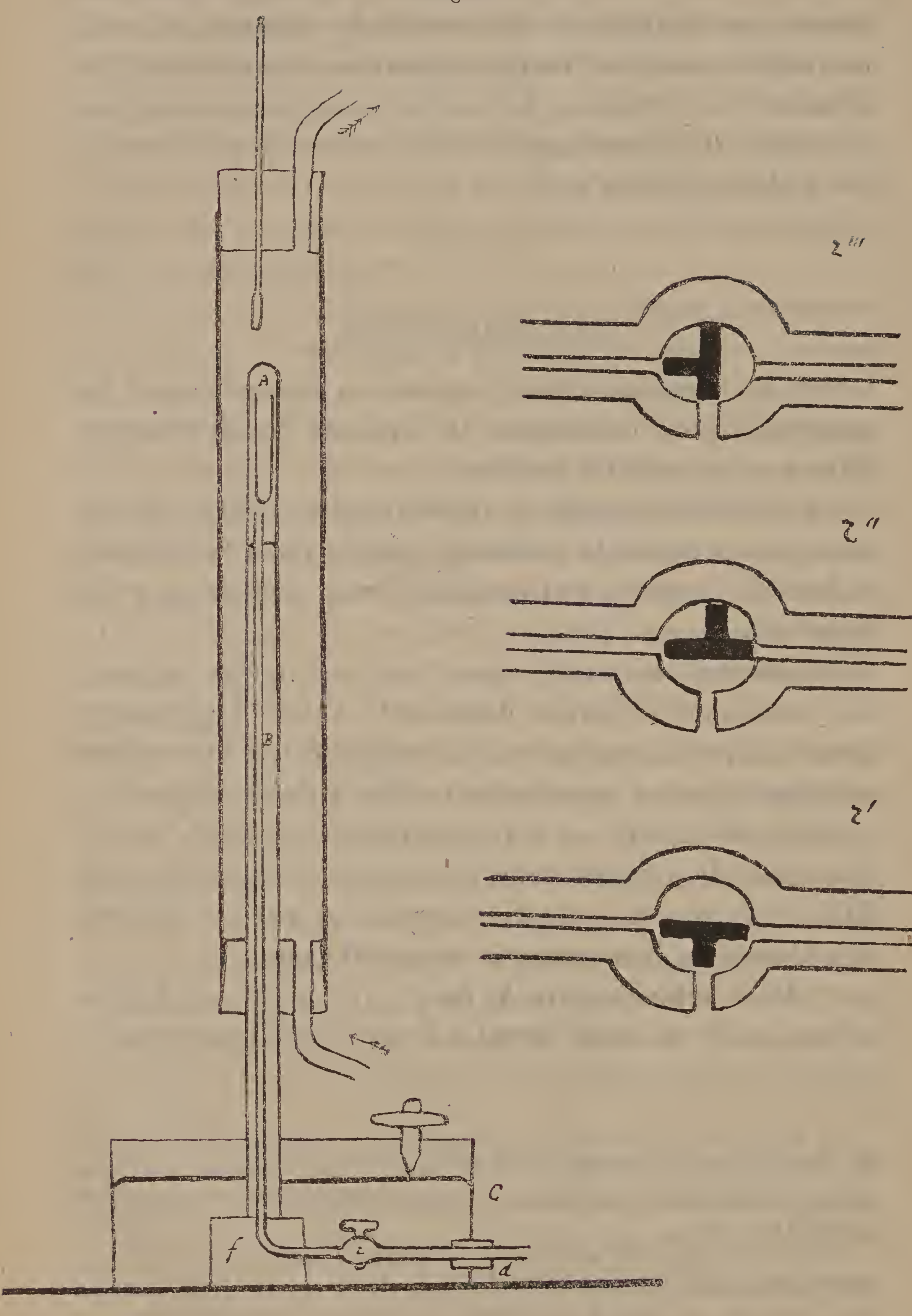
1° D'un tube en verre A, de $0^m,015$ à $0^m,020$ de diamètre, de 1^m de long, fermé à l'une de ses extrémités et

---

(1) *Voir* aussi : R. Schulze, Observation sur la Communication de M. Müller-Erzbach, intitulée : *De la vitesse d'évaporation considérée comme mesure de la tension de vapeur* (*Annales de Poggendorff*, t. XXXII, p. 329).

(2) Troost, *Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables: Équivalent de la vapeur d'hydrate de chloral* (*Ann. de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIII, p. 407).

Fig. 1.



gradué en millimètres de longueur à partir d'un point voisin de l'extrémité ouverte. Ce tube est dressé verticalement et environné d'un manchon en verre, où l'on peut faire circuler de la vapeur d'eau ou la vapeur d'autres liquides;

2° D'un tube demi-capillaire B, muni d'un robinet *r*. L'une des extrémités du tube aboutit dans la chambre barométrique et sert à supporter le petit tube renfermant la substance à étudier. L'autre extrémité, après s'être recourbée à angle droit, sort de la cuve à mercure à travers un bouchon et est mise en communication avec une machine à faire le vide. Le robinet *r*, qui met ainsi en communication l'espace barométrique et la machine pneumatique, est noyé dans la cuve à mercure. Il possède une disposition particulière, représentée en r', r'' et r'''. C'est un robinet à trois voies. On peut, suivant qu'on lui donne la position r'' ou r''', mettre l'intérieur du tube B en communication avec la machine pneumatique ou avec la cuve à mercure.

3° D'une petite cuve à mercure C, munie d'une tubulure *d*, où passe, au moyen d'un bouchon, l'une des extrémités du tube B. Une petite plate-forme *f* sert à supporter le baromètre A et, par une échancrure, laisse passer le tube coudé B. Un robinet, qui n'est pas représenté sur la figure, permet d'enlever du mercure, et une vis à pointe sert de repère pour établir le niveau du mercure au o du tube barométrique.

Voici maintenant le fonctionnement de l'appareil :

Le robinet *r* étant dans la position r'', la cuve remplie de mercure, le baromètre A bien vertical et ayant à son intérieur la substance à étudier contenue dans un petit tube, on fait le vide par l'intermédiaire du tube B. Le robinet *r* est ensuite amené dans la position r'''. Le mercure remonte dans le tube B et produit l'obturation parfaite. On introduit alors la vapeur dans le manchon. La

substance contenue dans la chambre barométrique se trouve bientôt portée à une température constante, 100° par exemple, et le niveau du mercure se déprime rapidement.

L'abaissement de la colonne mercurielle, qui se produit ainsi en premier lieu, ne représente jamais la tension vraie de la substance contenue dans la chambre barométrique. La tension ainsi obtenue est constamment trop forte. Elle est augmentée de l'air emprisonné dans les cristaux et de l'eau hygroscopique, dont il est impossible de priver totalement les tubes et la substance soumise à l'expérience. Cette première observation sera donc ordinairement négligée.

L'appareil étant à 100°, le robinet est ramené dans la position r'' et l'espace barométrique se trouve de nouveau en communication avec le vide de la machine pneumatique. Par le tube B sont aspirées cette fois les dernières traces d'air et d'humidité, qui quittent la chambre barométrique en même temps que la première partie de la vapeur d'eau émise par la substance. Cela fait, on ramène le robinet dans la position r'''.

Le mercure se déprime alors dans le baromètre et finit par s'établir à un niveau constant. La différence entre la hauteur de cette colonne ramenée à 0° et le baromètre normal représente la tension de la substance en expérience.

On peut ensuite continuer à dissocier la substance par des vides successifs et observer les tensions qui se produisent dans le cours de sa dissociation; finalement, on extrait la substance de la chambre barométrique et l'on procède à son analyse.

On emploie, pour maintenir l'appareil à des températures uniformes, l'ébullition de l'éther, de l'esprit-de-bois, de l'alcool vinique, de l'eau et de l'alcool amylique, ou des mélanges de ces substances bouillant à des températures

intermédiaires. Naturellement, c'est l'eau que j'ai employée de préférence, par raison d'économie.

J'ai dû très vite renoncer à l'emploi de l'alcool amylique, à cause de l'action pernicieuse que ce corps, respiré même en quantité très faible, exerce sur l'organisme (1).

11. *Corrections.* — Le mercure émet des vapeurs dès la température ordinaire, ce qui occasionne une première correction. A 100°, la tension de vapeur de mercure est de $0^{mm},8$ environ.

Une correction plus importante est nécessitée par la dilatation du mercure. La hauteur à laquelle reste suspendue la colonne barométrique doit être ramenée à 0°, ainsi que celle du baromètre normal. Pour effectuer cette réduction, en ce qui concerne le baromètre à essai, on le divise, pour le calcul, en deux zones séparées par le milieu du bouchon. A la portion inférieure, on attribue la température de la cuve à mercure; à la portion supérieure, la température de la vapeur circulant dans le manchon; ce qui revient à supposer que les effets d'échauffement et de refroidissement produits par conductibilité de part et d'autre du bouchon se contre-balancent (2).

12. Le degré de précision de la méthode dépend uniquement du soin que l'on mettra à obtenir une température uniforme et à la maintenir longtemps constante, ainsi que de la perfection qui sera apportée à la mesure des hauteurs mercurielles. Les conditions précaires dans les-

---

(1) H. Lescœur, *Intoxication par l'alcool amylique* (*Bulletin médical du Nord*, t. XXVI, p. 116).

(2) La disposition suivante supprime toutes ces incertitudes : je place dans le même manchon ou dans un manchon voisin, alimenté par la même source de vapeur, un baromètre parfait plongeant dans la même cuve à mercure et semblable au baromètre à essai. La différence des deux niveaux donne la tension cherchée. Celle-ci peut être ramenée à 0° simplement et rigoureusement.

quelles j'ai opéré ne me permettent pas de revendiquer pour mes expériences toute la précision dont elles seraient susceptibles. J'ai dû me borner à déterminer le millimètre. Sans doute, avec des appareils convenables, on pourrait pousser l'approximation à des limites plus reculées.

13. *Modification pour la mesure des tensions voisines de* 760^{mm}. — Quand la tension à mesurer est voisine de 760^{mm}, en raison du voisinage de la cuve, la surface libre du mercure contenu dans le tube barométrique se refroidit par conductibilité et peut condenser une partie de la vapeur.

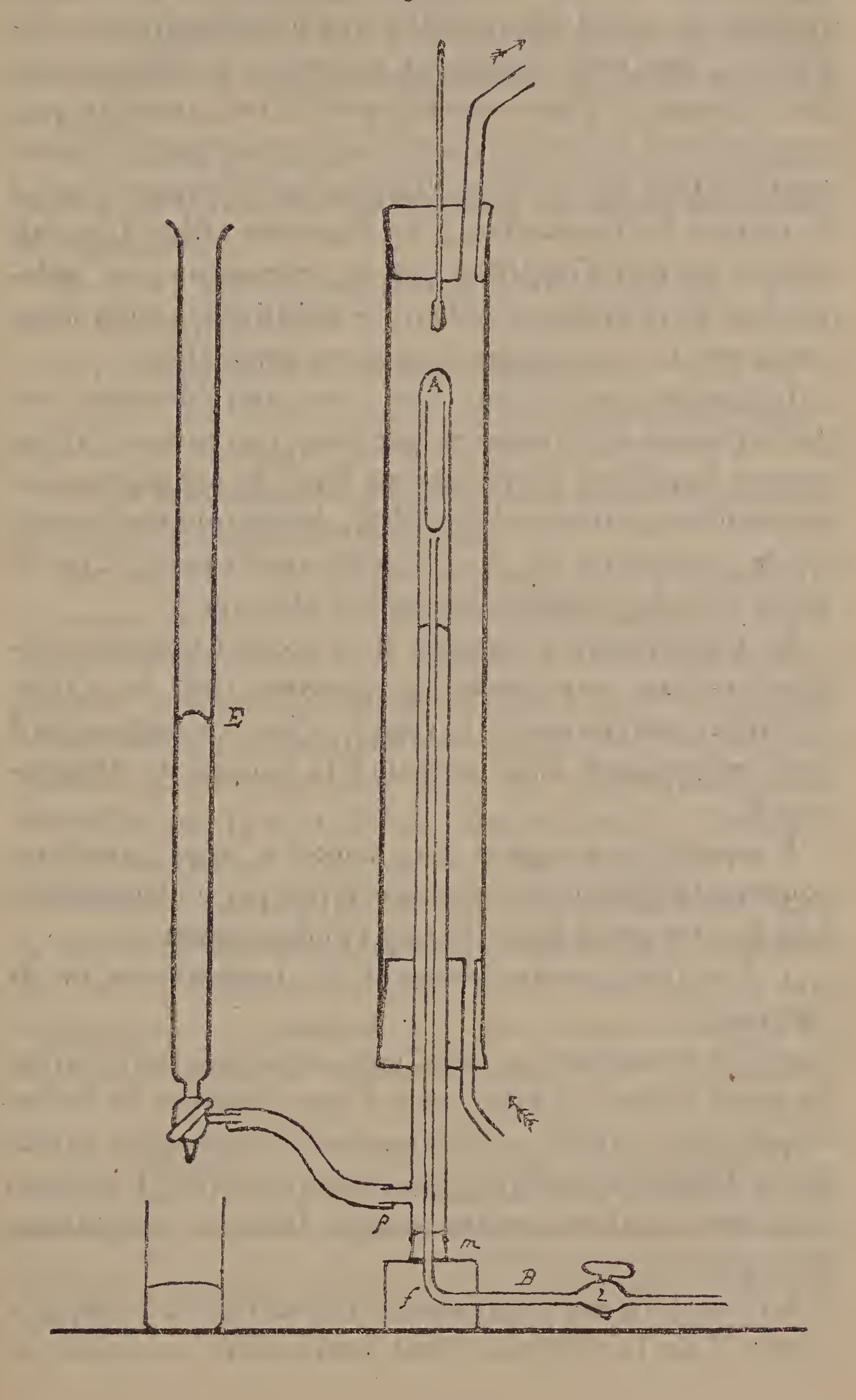
Pour obvier à cet inconvénient, l'appareil est un peu modifié. Le tube A est fermé à la partie inférieure par un excellent bouchon *m*, à travers lequel passe le tube B. La cuve à mercure est supprimée et le robinet *r* est un robinet simple, sans disposition particulière.

De plus, à côté du manchon est disposé verticalement un tube en verre E, gradué en millimètres de longueur, ouvert par le haut et muni inférieurement d'un robinet à trois voies. Le robinet, par l'intermédiaire d'un caoutchouc épais et d'un ajutage latéral, soudé à 10^{cm} environ de l'extrémité ouverte de A, établit et intercepte la communication entre les deux tubes. Il permet, quand le mercure est introduit, d'en modifier le niveau à volonté dans A et dans E.

Les autres dispositions sont conformes à celles du premier appareil et le fonctionnement n'en diffère que par quelques détails de pratique faciles à imaginer.

14. *Méthode du point de rosée.* — La détermination directe des tensions de dissociation, quelle que soit la méthode employée, nécessite, comme on voit, un matériel assez dispendieux. On peut quelquefois arriver beaucoup plus simplement au même résultat en employant un procédé indirect.

Fig. 2.



Le principe de la méthode se confond avec celui des hygromètres de condensation. Supposons un espace clos renfermant un sel efflorescent à une température fixe. Cet hydrate, que nous supposons en excès, se décomposera partiellement et émettra de la vapeur d'eau, jusqu'au moment où cette dernière existera dans l'atmosphère close en quantité telle que sa force élastique soit devenue égale à la tension de dissociation f de l'hydrate salin. Une fois atteint, cet état d'équilibre, qui est, comme on sait, indépendant de la présence de l'air, se maintiendra aussi longtemps que la température demeurera invariable.

Imaginons maintenant que nous refroidissions une petite portion de la paroi et, par suite, les couches d'air en contact immédiat; il arrivera un degré de température où ces dernières, saturées d'humidité, déposeront sur la paroi froide une partie de l'eau qu'elles renferment. C'est le *point de rosée*, phénomène facile à observer.

La température à laquelle il se produit peut être déterminée avec exactitude. On trouvera dans les Tables la tension maximum de la vapeur d'eau correspondant à cette température. Elle est égale à la tension de dissociation F.

L'appareil se compose d'un flacon à large ouverture, contenant l'hydrate dissociable et fermé par un bouchon; le bouchon est percé de deux trous et laisse passer :

1° Un thermomètre donnant la température de la substance;

2° Un tube creux en métal poli, destiné à faire l'office de paroi froide. Ce tube reçoit à son intérieur de l'éther et peut être refroidi en déterminant l'évaporation rapide de ce liquide au moyen d'un courant d'air. Il contient également un thermomètre sensible divisé en cinquièmes de degré.

La marche d'une expérience est la suivante : la température T de la substance étant stationnaire et connue et

l'appareil rempli d'éther, on produit le refroidissement de l'éther contenu dans le tube métallique et l'on observe attentivement sa paroi brillante.

Au moment où a lieu le dépôt de rosée, on cesse de refroidir et l'on note la température t que présente le tube refroidi.

La tension maximum de la vapeur d'eau qui correspond à cette température se trouve au moyen des Tables de Regnault (¹).

15. Il y a lieu de discuter dans cette méthode :

1° La sensibilité ;

2° La concordance avec elle-même ;

3° La concordance avec les autres méthodes et principalement la méthode directe ;

4° Les avantages, les inconvénients et les causes d'erreur qui s'attachent à son emploi.

Sensibilité. — Le point de rosée sera d'autant plus nettement perçu que le tube métallique sera poli, doré, bruni avec plus de soin. V. Regnault estimait que le point de rosée peut être facilement évalué à $\frac{1}{20}$ de degré près. L'approximation pourrait sans doute être aujourd'hui poussée encore plus loin, grâce aux perfectionnements successifs que la méthode des hygromètres de condensation a reçus entre les mains des météorologistes.

Prenons seulement $\frac{1}{10}$ de degré thermométrique pour la limite de nos déterminations ; on trouve, au moyen des Tables de Regnault, que l'écart correspondant dans l'évaluation des tensions est une fraction variable du millimètre. Pour des tensions voisines de 4^{mm}, cette diffé-

---

(¹) V. Regnault, *Relation des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur.* — Huitième Mémoire : *Des forces élastiques de la vapeur d'eau aux différentes températures* (*Mémoires de l'Académie royale des Sciences de l'Institut de France*, t. XXI).

rence est environ de $0^{mm},03$. Elle est $0^{mm},3$, soit dix fois plus forte, pour des tensions voisines de 55^{mm}. La sensibilité, qui est en raison inverse, diminue donc à mesure que la force élastique augmente. *Elle est maximum pour la mesure des pressions inférieures.*

Concordance. — Comme termes de comparaison, j'ai pris les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, dont la tension maximum a été déterminée avec le plus grand soin par Regnault dans son Mémoire sur l'Hygrométrie (1).

J'ai fait deux séries de comparaisons :

La première, en employant un acide sulfurique étendu $SO^3 + 10HO$, deux hygromètres différents A et B, et en faisant varier la température de $+5^\circ$ à $+35^\circ$.

A est un petit parallélépipède en argent doré.

B est plus massif, en cuivre, avec une face en plaqué d'or.

Voici cette première série d'expériences :

Températures.	Méthode directe (Regnault).	A.	Différence.	B.	Différence.
o	mm	mm	mm	mm	mm
5...	4,120	4,115	—0,005	3,999	—0,021
10...	5,777	5,690	—0,037	5,708	—0,069
15...	7,958	7,962	+0,004	7,915	—0,043
20...	10,831	10,801	—0,030	10,701	—0,130
25...	14,613	14,588	—0,025	14,407	—0,206
30...	19,594	19,482	—0,112	19,508	—0,086
35...	26,152	26,093	—0,059	25,963	—0,189

La deuxième série d'expériences a été faite à la température de $+20^\circ$, avec l'hygromètre A, et en employant de l'acide sulfurique à divers degrés de dilution.

---

(1) V. Regnault, *Études sur l'Hygrométrie* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 129).

Composition du mélange d'acide sulfurique et d'eau.	Tension maximum à + 20°.		
	Regnault.	A.	Différence.
	mm		
$SO^3 + 4HO$......	2,241	inférieure à 1,095	
» 5 »	3,728	2,456	—1,272
» 6 »	5,792	4,541	—1,251
» 8 »	8,494	8,198	—0,296
» 10 »	10,831	10,801	—0,030
» 12 »	12,317	12,299	—0,018
» 18 »	14,482	14,418	—0,064

Ainsi qu'on le voit, la concordance est suffisante, *sauf dans le cas où la tension mesurée est notablement inférieure à la tension maximum de l'eau à la même température.*

Causes d'erreurs. Avantages et inconvénients. — La méthode se réduit en définitive à évaluer deux températures : celle de la substance qui se dissocie T et le point de rosée *t*. L'une et l'autre de ces opérations comportent des causes d'erreur dont il faut être averti.

Les météorologistes admettent qu'au moment où se produit la rosée la température de la surface extérieure du métal est exactement celle qu'indique le thermomètre plongé dans l'éther, ce qui est sensiblement vrai, tant que l'écart avec la température ambiante, $T - t$, ne dépasse pas quelques degrés; mais quand $T - t$ devient considérable, l'erreur commise peut devenir très grande.

C'est ce que l'on voit avec l'acide sulfurique un peu concentré, lequel n'émet la vapeur aqueuse qu'en faible proportion. Les forces élastiques trouvées par la méthode du point de rosée sont beaucoup trop petites. Ainsi, à + 20°, l'acide sulfurique $SO^3, 4HO$ devrait, d'après Regnault, donner lieu au phénomène de la rosée, lorsque l'hygromètre est refroidi à — 9°, 1. Or on a pu, sans pro-

voquer le dépôt de rosée, amener le thermomètre plongeant dans l'éther à — 18° et au-dessous. A + 10° et avec le même hydrate, on a abaissé la température intérieure de l'hygromètre à — 55° sans provoquer la rosée.

L'hygromètre, en effet, est refroidi par l'intérieur, tandis que sa surface externe reçoit de l'atmosphère ambiante, par conductibilité et par rayonnement, une certaine quantité de chaleur. Le résultat est que la température de la face brillante se trouve plus ou moins relevée au-dessus de la température de l'éther, celle qu'indique le thermomètre. Rationnellement, les hygromètres devraient être construits de façon à obtenir la température même de la surface métallique où s'effectue le dépôt de rosée.

Dans l'état actuel, l'usage de la méthode du point de rosée est forcément limité. Les expériences faites avec l'acide sulfurique donnent la mesure de son emploi. *On ne doit plus compter sur son exactitude quand* T — *t*, *l'écart entre la température ambiante et le point de rosée, dépasse* 20°.

La température T que possède la substance soumise à la dissociation, pour être évaluée avec certitude, doit être uniforme pour la masse entière et constante durant un temps assez long avant la mesure et pendant celle-ci.

La température d'une chambre, même en l'absence de feu, n'est jamais en équilibre parfait, mais oscille perpétuellement. Les objets contenus dans la chambre suivent les modifications de la température ambiante avec un retard variable, d'après leur masse et leur pouvoir conducteur. Deux systèmes liquides, de nature identique, mais de masse inégale, montrent en général une différence dans leur température. Quand la chambre se réchauffe, la plus petite masse est la plus chaude; l'inverse a lieu lorsque la chambre se refroidit.

Bien plus, dans une même masse liquide en repos, il n'y a pas toujours équilibre complet de la température, la surface est souvent plus chaude que le fond ; elle est plus froide au moment de l'évaporation.

Ces inégalités s'accentuent quand il s'agit d'une masse solide ou pulvérulente, où l'équilibre de la température s'établit avec une extraordinaire lenteur.

Le thermomètre destiné à faire connaître la température de la substance sera donc rarement stationnaire. Il marquera, en général, des degrés différents selon qu'il plongera au milieu ou demeurera fixé à la surface. Si l'on se contentait de lire au moment de l'expérience les indications du thermomètre, on pourrait commettre des erreurs. On doit de plus s'assurer que la température est constante depuis un temps assez long, pour que la température de la masse soit uniforme et que l'équilibre de la tension soit établi. On atteint ce but en abandonnant l'appareil et son contenu dans une chambre sans feu, prenant le jour au nord, dont la température, à peu près constante pendant le jour, varie seulement avec les saisons. On peut encore opérer dans une toute petite chambre non ventilée, dont on peut échauffer l'atmosphère en allumant un bec de gaz. En ouvrant plus ou moins la clef d'arrivée du gaz, suivant le degré de chaleur extérieure, on obtient sans difficulté, pendant toute l'année, une température constante à 4° ou 5° près. J'ai fait choix, pour la majeure partie de mes expériences, de la température de 20°; mais on peut sans difficulté, en augmentant le débit du gaz, produire et maintenir les températures de 30° et même 40°.

Une autre cause d'incertitude dans l'évaluation de T tient au refroidissement par l'hygromètre. Celui-ci, pendant qu'on l'amène à la température t, refroidit l'air ambiant et la substance qui se dissocie. Par suite, l'équi-

libre tend à se modifier. Cette cause de trouble ne peut être complètement évitée; cependant on peut l'amoindrir en employant un hygromètre de petite dimension, un flacon spacieux et beaucoup de matière. D'ailleurs, l'effet n'est pas instantané; mais, avant que de la vapeur d'eau soit réabsorbée et que l'état hygrométrique de l'atmosphère du flacon soit modifié d'une manière sensible, il faut un temps plus ou moins long. On amoindrira donc cette cause d'erreur *en déterminant brusquement le refroidissement nécessaire à produire le phénomène de la rosée et en menant rapidement l'opération.*

Les expériences suivantes ont pour but de connaître l'influence du refroidissement par l'hygromètre : l'appareil contenant du phosphate de soude partiellement effleuri, et la température T étant fixe, on a provoqué le refroidissement brusque et noté la température exacte t où s'est produite la rosée. Un instant après, celle-ci étant dissipée et l'hygromètre réchauffé, on a déterminé le point de rosée une deuxième et une troisième fois. On a trouvé les différences suivantes :

I. T = 17°,1.

Refroidissement initial............		t = 10°,8
—	après 3 minutes....	11,2
—	après 6 minutes....	11,3

II. T = 19°,5.

Refroidissement initial............		t = 14°,5
—	après 5 minutes....	14,9
—	après 9 minutes....	14,8

Les résultats diffèrent de ce qu'on pouvait imaginer. Ce n'est point l'abaissement du point de rosée qui se manifeste, mais son relèvement. Cet effet, dû sans doute à un excès d'humidité demeuré dans les couches d'air voisines

de l'hygromètre, est un indice de la lenteur avec laquelle se modifie l'équilibre dans la masse gazeuse.

En résumé, la méthode du point de rosée, avec les précautions convenables, donne des résultats qui se rapprochent beaucoup de ceux de la méthode directe. La commodité de son emploi est son principal mérite. Elle rend faciles des recherches qui seraient impossibles par toute autre méthode.

INFLUENCE QU'EXERCE SUR CERTAINS CORPS NEUTRES L'INTRODUCTION DANS LEURS MOLÉCULES DE RADICAUX DITS « NÉGATIFS ». — SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPOSÉS ORGANIQUES A RÉACTION ACIDE. — I. ETHERS CYANOMALONIQUES. MODE DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS ;

Par M. Alb. HALLER.

La quantité croissante des corps découverts et étudiés en Chimie organique, la variété dans leur manière d'être, la diversité des arrangements qu'un nombre limité d'éléments pris en même quantité peuvent affecter, ont fait que bientôt on s'est trouvé dans la nécessité d'établir une distinction entre les différents groupes de composés, distinction basée uniquement sur un ensemble de propriétés caractéristiques et communes à certains d'entre ces groupes.

C'est ainsi que naquit la notion de *fonction* et qu'on institua celles des alcools, des aldéhydes, des acétones, des acides, etc.

A l'origine, ces fonctions étaient simplement définies par les rapports réciproques des corps entre eux et par la

nature des dérivés qui résultaient de leur action mutuelle. Ainsi, on définissait un alcool : un hydrate organique neutre susceptible de se combiner aux acides pour former des éthers, combinaisons qui s'effectuent avec élimination d'eau ; comme les acides minéraux, les acides organiques étaient caractérisés par leur aptitude à s'unir aux bases en formant des sels, etc.

Dans la suite, on ne se borna plus à ces définitions ; à mesure que les théories se développèrent et que le but avoué du chimiste fut de déterminer la structure des corps, on arriva peu à peu à assigner à chaque fonction une constitution spéciale et à la représenter par un groupement caractéristique.

La fonction alcool, par exemple, était représentée par le groupe

$$\begin{matrix} R'' & \\ & \diagdown \\ R' & -COH\ ; \\ & \diagup \\ R & \end{matrix}$$

La fonction aldéhyde fut caractérisée par le groupe R, CHO ;

La fonction acide par R, COOH, ..., (R, R', R'') pouvant être de l'hydrogène ou des radicaux quelconques.

La classification ainsi établie était suffisante tant qu'il ne fut question que des corps à constitution simple et qui ne possédaient qu'un genre de fonction, que cette fonction fût unique ou répétée (alcools mono-, bi-, triatomique ; acides mono-, bi- et tribasiques). A partir du moment où l'on arriva à découvrir des molécules à fonctions multiples et d'espèce différente, le problème se compliqua. On put constater, en effet, que, dans certaines de ces molécules, deux fonctions d'un ordre différent pouvaient réagir l'une sur l'autre pour donner naissance, dans certains cas, à de nouveaux corps. Il en est ainsi des acides alcools δ et γ de la série grasse et de la série aromatique et des acides orthoamidés de cette dernière série. Les premiers fournis-

sent des lactones et les seconds des anhydrides, en perdant 1[mol] d'eau :

1. $CH^3, CHOH, CH^2, CH^2, COOH$ (Acide γ oxyvalérianique.) $= H^2O + CH^3, CH\text{-}CH^2, CH^2,$ with O——CO (γ valérolactone.)

2. $C^6H^4 \begin{cases} CH:CH, COOH \\ OH \end{cases}$ (Acide coumarique.) $= H^2O + C^6H^4 \begin{cases} CH:CH \\ O\text{—}CO \end{cases}$, (Coumarine.)

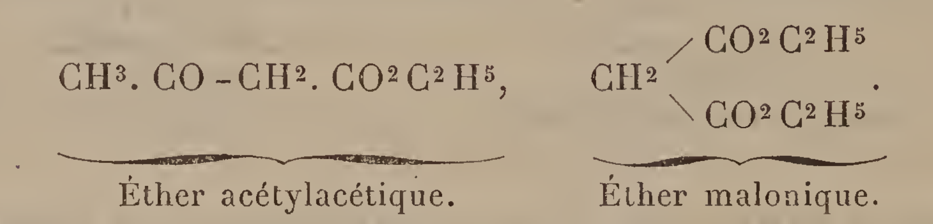
3. $C^6H^4 \begin{cases} CH^2\,COOH \\ Az\text{-}H^2 \end{cases}$ (Acide orthoamidophénylacétique.) $= H^2O + C^6H^4 \begin{cases} CH^2 \\ AzH \end{cases} CO.$ (Oxindol.)

Dans d'autres cas, il ne se produit pas de nouveaux corps ; mais la présence dans une même molécule de deux fonctions différentes a pour effet, ou bien d'amener une atténuation mutuelle de l'énergie de chacune d'elles, ou bien d'exalter cette énergie. Le glycocolle et ses homologues nous fournissent des exemples de corps où deux fonctions antagonistes se neutralisent partiellement ; la fonction amine, d'une part, et celle d'acide, d'autre part, sont loin d'avoir, dans ces molécules, l'énergie qu'elles possèdent dans l'éthylamine et dans l'acide acétique. Ces corps sont à la fois des bases faibles et des acides faibles. Le trinitrophénol ou acide picrique nous représente, au contraire un corps où la fonction de la molécule primitive, qui était faiblement acide, se trouve exaltée par l'introduction des radicaux AzO^2 au point qu'elle se rapproche de celle des acides énergiques.

Dans ce composé et dans ses analogues, on distingue donc déjà, de la façon la plus nette, l'influence que peut exercer sur une fonction acide faible la présence dans la molécule de radicaux dits négatifs. Ces corps, ainsi que ceux de la série cyanique, constituent donc de vrais acides organiques, bien qu'ils ne renferment pas de groupe CO^2H.

La découverte de l'éther acétylacétique, les nombreuses synthèses auxquelles cet éther a servi de point de départ, celles relatives à l'éther malonique, ont démontré que l'influence des radicaux dits négatifs peut s'exercer non seulement sur certaines fonctions, mais encore sur des résidus hydrocarbonés.

Les éthers que nous venons de citer ont pour formules



$$\underbrace{CH^3.\,CO-CH^2.\,CO^2C^2H^5}_{\text{Éther acétylacétique.}}, \qquad \underbrace{CH^2\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}}_{\text{Éther malonique.}}.$$

Tous deux, traités par de l'alcoolate de sodium, échangent l'hydrogène du groupe CH^2 contre le métal pour fournir les dérivés sodés

$$CH^3.\,CO.\,CHNa.\,CO^2C^2H^5, \qquad CHNa\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

dérivés éminemment aptes aux synthèses.

Si nous envisageons la constitution de ces éthers, nous constatons qu'on peut les considérer comme dérivant du méthane, dans lequel deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux groupes $CO^2C^2H^5$ dans le cas de l'éther malonique, et par un groupe $CO.\,CH^3$ et un autre

$$CO^2C^2H^5$$

dans le cas de l'éther acétylacétique. Dans l'un et l'autre

de ces éthers, les radicaux CO et $CO^2C^2H^5$ sont en relation directe avec le méthylène CH^2, et l'on peut admettre que c'est grâce à ce voisinage que ce radical CH^2 est susceptible d'échanger aussi facilement de l'hydrogène contre du métal et partant contre d'autres radicaux.

Mais les groupes CO et CO^2R ne sont pas les seuls qui jouissent de cette propriété. Sans vouloir faire l'historique complet de tous les corps dans lesquels on a constaté des propriétés du même genre que celles que possèdent les éthers signalés plus haut, nous croyons cependant devoir énumérer les principaux, et faire ressortir quels sont les radicaux qui, par leur présence, impriment une fonction plus ou moins acide à des corps qui, d'après les idées admises jusqu'à présent, étaient regardés comme neutres.

Pour rendre notre exposition plus claire, nous considérerons tous les corps que nous allons citer comme dérivant du méthane par substitution de radicaux à l'hydrogène de ce carbure.

I. Considérons d'abord les corps en

$$CH^3\overset{-}{R},\quad CH^2\begin{cases}\overset{+}{R}\\ \overset{-}{R}\end{cases},\quad CH\begin{cases}\overset{+}{R}\\ \overset{+}{R},\\ \overset{-}{R}\end{cases}$$

c'est-à-dire des composés du méthane qui ne renferment qu'un radical négatif, et voyons quels sont ceux qui sont susceptibles d'échanger de l'hydrogène contre du métal, soit directement, soit par l'intermédiaire des bases.

Nous avons d'abord toute la série des nitroéthanes dus aux belles recherches de M. V. Meyer [1] :

---

(1) V. MEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXI, p. 1, t. CLXXV, p. 88.

Au type $CH^3\bar{R}$ correspond le nitrométhane CH^3AzO^2 ;

Au type $CH^2\begin{matrix}\diagup \overset{+}{R} \\ - \\ \diagdown R\end{matrix}$ correspondent $\left\{\begin{matrix}\text{le nitroéthane } CH^2\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown AzO^2\end{matrix}, \\ \text{le } \alpha\text{-nitropropane } CH^2\begin{matrix}\diagup CH^2, CH^3 \\ \diagdown AzO^2\end{matrix};\end{matrix}\right.$

Au type $CH\begin{matrix}\diagup \overset{+}{R} \\ -\overset{+}{R} \\ \diagdown \overset{-}{R}\end{matrix}$ correspondent $\left\{\begin{matrix}\text{le } \beta\text{-nitropropane } CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown AzO^2\end{matrix}, \\ \text{le nitrobutane secondaire } CH\begin{matrix}\diagup CH^2, CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown AzO^2\end{matrix}\end{matrix}\right.$

. . . .

Tous ces corps se dissolvent dans les alcalis pour former des combinaisons métalliques qui ont pour formules

$$CH^2M, AzO^2, \quad CH^3, CHM, AzO^2, \quad CH^3, CH^2, CHM, AzO^2,$$

$$CH^3, CM\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown AzO^2\end{matrix}, \quad CH^3, CM\begin{matrix}\diagup C^2H^5 \\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Les nitriles entrent probablement aussi dans cette catégorie; seulement ils ne paraissent pas se prêter à la double décomposition avec les alcalis et même les alcoolates de sodium. M. E. Knœvenagel [1] vient en effet de démontrer que ni l'acétonitrile ni l'isobutyronitrile, traités par de l'alcoolate de sodium et le chlorure de benzyle, ne sont susceptibles de fournir des dérivés de substitution benzylés. M. Knœvenagel a également essayé, sans succès, l'action du sodium sur l'acétonitrile au sein de la benzine; il n'a obtenu que de la cyanméthène.

---

(1) E. Knœvenagel, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXI, p. 1344.

MM. Hanriot et Bouveault [1] ont été plus heureux avec le propionitrile. Ce corps, traité par du sodium et de l'iodure d'éthyle, leur a fourni le nitrile méthyléthylacétique.

Il est probable que tous les corps en CH^3R dans lesquels $\bar{R} = CO, CO^2\overset{+}{R}, CAz, \ldots$ donnent avec le sodium ou l'alcoolate de sodium, d'une façon passagère dans bien des cas, un produit métallique qui, dans les conditions de l'expérience, réagit immédiatement sur le milieu dans lequel il s'est formé, pour fournir des molécules plus complexes.

C'est ainsi qu'on peut s'expliquer la synthèse de l'éther acétoacétique :

$$1.\quad CH^3, CO^2, C^2H^5 + NaOC^2H^5 = CH^2Na, CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH.$$

$$2.\quad CH^3.CO \boxed{OC^2H^5 + H} CHNa.CO^2C^2H^5$$
$$= CH^3.CO.CHNa.CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH \text{ (2)};$$

celle de l'éther benzoylacétique [3] au moyen de l'acétophénone et de l'éther carbonique.

$$1.\quad C^6H^5.CO.CH^3 + C^2H^5ONa = C^6H^5.CO.CH^2Na + C^2H^5OH.$$

$$2.\quad C^6H^5.CO.CHNa \boxed{H + C^2H^5O} CO.OC^2H^5$$
$$= C^6H^5.CO.CHNa.COOC^2H^5 + C^2H^5OH;$$

---

(1) HANRIOT et BOUVEAULT, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIX, p. 242.

(2) Cette synthèse de l'éther acétoacétique au moyen de l'alcoolate de sodium et de l'éther acétique a été faite par MM. Oppenheim et Precht (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 218; 1876).

Il convient aussi de rappeler que MM. Frankland et Duppa, pour expliquer la formation des homologues supérieurs de l'éther acétique par l'action du sodium et de $C^4H^{2n+1}I$ sur l'éther acétique, admirent aussi la formation préalable des dérivés sodés $CH^2Na, CO^2C^2H^5$ et $CHNa^2, CO^2C^2H^5$ (*Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 209).

Remarquons enfin que M. Ad. Baeyer a émis la même hypothèse à la suite de sa synthèse de l'éther phloroglucinitricarbonique au moyen de l'éther malonique (*Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVIII, p. 3460).

(3) CLAISEN, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 655; *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 393.

celle du même éther ([1]) au moyen de l'éther benzoïque et de l'éther acétique et de l'alcoolate de sodium

$$C^6H^5.CO\ \boxed{OC^2H^5 + H}\ CHNa.CO^2C^2H^5$$
$$= C^6H^5.CO.CHNa.CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH.$$

M. Claisen, auquel nous devons ces synthèses ainsi que celles qui suivent, rend compte de la formation de l'éther benzoylacétique par les réactions suivantes :

$$1.\quad C^6H^5.COOC^2H^5 + C^2H^5ONa = C^6H^5.C\begin{cases} OC^2H^5 \\ -OC^2H^5, \\ ONa \end{cases}$$

$$2.\quad C^6H^5.C\begin{cases} OC^2H^5 \\ -OC^2H^5 \\ ONa \end{cases} + H^2.CH.CO^2C^2H^5$$
$$= C^6H^5.CONa = CH.CO^2.C^2H^5.$$

Il admet pour l'éther benzoylacétique la formule

$$C^6H^5.COH = CH.CO^2C^2H^5$$

et non celle que nous adoptons. La préparation de l'éther benzoylcyanacétique ([2]) au moyen de l'éther cyanacétique sodé et du chlorure de benzoyle, éther benzoylcyanacétique qui est identique avec celui que nous avons obtenu au moyen de l'éther benzoylacétique sodé et du chlorure de cyanogène, montre que l'éther benzoylcyanacétique est bien un éther cyané à fonction acétonique, et permet aussi de conclure que l'éther benzoylacétique qui en constitue la molécule mère possède une constitution semblable.

([1]) Claisen et Lowmann, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 651; *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 394.

([2]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CI, p. 1270; t. CV, p. 169.

D'autres synthèses de M. L. Claisen, effectuées par des réactions analogues, peuvent également s'interpréter comme nous l'avons fait plus haut. Il en est ainsi des dia-cétones (1) de la formule

$$R.CO.CH^2.CO.R.$$

Ces corps se préparent en faisant agir l'alcoolate de sodium, débarrassé d'alcool, sur un mélange d'acétone et d'un éther. L'action de l'éther benzoïque, en particulier, sur l'acétone et l'acétophénone fournit la benzoylacétone et le benzoylacétophénone.

$$1.\quad C^6H^6, CO\,\boxed{OC^2H^5 + H}\,CHNa, CO, CH^3$$
$$= C^6H^5, CO, CHNa, CO, CH^3 + C^2H^5OH,$$

$$2.\quad C^6H^5, CO\,\boxed{OC^2H^5 + H}\,CHNa, CO, C^6H^5$$
$$= C^6H^5, CO, CH^2, CO, C^6H^5 + C^2H^5OH.$$

Nous bornons là les exemples de ces nombreuses synthèses, M. Claisen ayant appliqué sa méthode à la préparation de toute une série de composés à fonction acétonique.

II. Arrivons maintenant au corps de la formule

$$\overset{-}{R}\text{-}CH^2\text{-}\overset{-}{R} \quad \text{et} \quad \overset{+}{R}CH\begin{matrix}\diagup \overset{-}{R} \\ - \\ \diagdown R\end{matrix}.$$

Ici encore, suivant la nature des radicaux négatifs qui concourent à la formation de ces composés, leur fonction est plus ou moins acide. Les uns opèrent la double décomposition avec les carbonates ou d'autres sels, d'autres exigent l'intervention des hydrates ou des alcoolates alcalins ; enfin il en est qui n'échangent leur hydrogène des

(1) L. Claisen, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 655; *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 393.

groupes CH^2 en CH que contre du sodium ou du potassium.

Nous allons essayer de grouper ces corps suivant la facilité avec laquelle ils échangent leur hydrogène contre du métal. Nous aurons ainsi un aperçu du degré d'influence qu'exercent les différents radicaux négatifs.

a. Corps dont l'hydrogène du méthylène ne peut être remplacé qu'en les traitant directement par du sodium ou du potassium :

$$\underbrace{C^6H^5, CH^2, CO^2C^2H^5}_{\text{Éther phénylacétique.}} \ (^1).$$

$$\underbrace{C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup CH^2 \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix}}_{\text{Camphre.}} \ (^2).$$

Ainsi les groupes CO et $CO^2C^2H^5$ unis au méthylène en même temps qu'un atome de carbone tertiaire n'exercent qu'une faible action acidifiante sur l'hydrogène de CH^2.

b. Corps dans lesquels la substitution du sodium, et par suite des radicaux, peut se faire par l'intermédiaire de l'alcoolate de sodium ou de son hydrate. Les uns sont franchement acides, d'autres ne le sont que faiblement :

Éthers maloniques et homologues $CH^2\begin{matrix} \diagup CO^2R \\ \diagdown CO^2R \end{matrix}$

et $\overset{+}{R}CH\begin{matrix} \diagup CO^2R \\ \diagdown CO^2R \end{matrix}$.

Éthers acétylacétiques et homologues

CH^3, CO, CH^2, CO^2R et $CH^3, CO, CH\begin{matrix} \diagup \overset{+}{R} \\ \diagdown CO^2R \end{matrix}$.

([1]) A. Haller, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIX, p. 33.

([2]) Baubigny. *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 480.

Éthers benzoylacétiques et homologues

C^6H^5, CO, CH^2, CO^2R et $C^6H^5, CO, CH \begin{cases} \overset{+}{R} \\ CO^2R \end{cases}$. Ad. Baeyer.

Désoxybenzoïne C^6H^5, CO, CH^2, C^6H^5 .... V. Meyer.

Éther cyanacétique et homologues

$CH^2 \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$ et $\overset{+}{R}CH \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$ ...... A. Haller et L. Henry.

Cyanure de benzyle C^6H^5, CH^2, CAz.......... V. Meyer.

Benzoylaldéhyde C^6H^5, CO, CH^2CHO......... L. Claisen et L. Fischer

Cyanaldéhyde CAz, CH^2, CHO................ Chautard.

Malonitrile CAz, CH^2, CAz.................. L. Henry.

Cyanacétophénone C^6H^5, CO, CH^2, CAz....... A. Haller.

Acétylacétone CH^3, CO, CH^2, CO, CH^3........ A. Combes.

Benzoylacétone $C^6H^5, CO, CH^2, CO, CH^3$..... E. Fischer et Kuzel.

Éther sulfone-acétique $CH^2 \begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ SO^3C^2H^5 \end{cases}$ .... Franchimont.

Éther phénylsulfone-acétique

$C^6H^5, SO^2, CH^2, CO^2C^2H^5$.................. A. Michael et A.-M. Comey.

Éthane disulfonate d'éthyle $CH^3, CH \begin{cases} SO^3C^2H^5 \\ SO^3C^2H^5 \end{cases}$. R. Manzélius.

Phénylsulfone-acétone $C^6H^5, SO^2, CH^2, CO, CH^3$. R. Otto.

Dinitrométhane et homologues $CH^2 \begin{cases} AzO^2 \\ AzO^2 \end{cases}$

et $C^nH^{2n+1}\text{-}CH \begin{cases} AzO^2 \\ AzO^2 \end{cases}$ .... V. Meyer.

Bromonitrométhane et homologues

CH^2Br, AzO^2 et $C^nH^{2n+1}\text{-}CH \begin{cases} Br \\ AzO^2 \end{cases}$ ..... V. Meyer.

Benzolazoacétone $C^6H^5, H, Az^2 = CH, CO, CH^3$. Japp et Klingemann.

....

Nous croyons devoir faire remarquer que la faculté que possèdent tous ces corps de se prêter aux substitutions par l'intermédiaire de leurs dérivés sodés n'implique pas nécessairement que ces dérivés métalliques aient été obtenus. Si les uns ont pu être isolés, il en est d'autres, comme ceux de la désoxybenzoïne et du cyanure de benzyle, qui

n'ont pu être préparés malgré toutes les tentatives qu'on a faites ([1]).

L'influence négative qu'exercent ces radicaux n'en est pas moins évidente.

III. Corps renfermant le groupement $HC \begin{cases} \bar{R} \\ \bar{R} \\ \bar{R} \end{cases}$.

De même que pour les corps signalés en I et II, l'acidité de ces composés dépend de la nature des radicaux introduits dans le méthane.

Le triphénylméthane, par exemple ([2]), $CH \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$, n'échange de l'hydrogène que contre du potassium, malgré la présence de trois groupes phényliques dans le méthane.

Les corps suivants, au contraire, ont en général une réaction nettement acide. La plupart décomposent les carbonates :

Éthers cyanomaloniques $CH \begin{cases} CAz \\ (CO^2R)^2 \end{cases}$ .... A. Haller.

Éthers acétylcyanacétiques $CH^3, CO, CH \begin{cases} CAz \\ CO^2R \end{cases}$. A. Haller et A. Held.

Éthers acétylchloracétiques
$CH^3, CO, CHCl, CO^2R$ .... Allihin.

Éthers dicyanacétiques $CH \begin{cases} CAz \\ CO^2R \\ CAz \end{cases}$ .... A. Haller.

([1]) V. Meyer, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXI, p. 1292.

([2]) Hanriot et Saint-Pierre, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIX, p. 242.

Éthers bromocyanacétiques $CHBr\begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2R \end{matrix}$	A. Haller.
Éther formyl ou méthintricarbonique $CH \equiv (CO^2C^2H^5)^2$..........................	Conrad et Guthzeit.
Tribenzoylméthane $C^6H^5CO, CH\begin{matrix} \diagup COC^6H^5 \\ \diagdown COC^6H^5 \end{matrix}$ ...	H. Perkin.
Bromodinitrométhane $CHBr\begin{matrix} \diagup AzO^2 \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix}$	Villiers, Losanitsch.
Dibromonitrométhane $CHBr^2, AzO^2$..........	Tscherniak.
....	....

De l'ensemble de ce que nous venons d'exposer, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Les radicaux qui, introduits dans le formène, paraissent exercer une influence acidifiante sur l'hydrogène restant sont AzO^2, SO^2, SO^3R ($R.PhO$ et $RPhO^2$ sans aucun doute aussi), CAz, CO, CHO, CO^2R, Az^2, $-\overset{\|}{C}-$ (comme dans le phényle ou tout autre radical analogue);

2° Le chlore, le brome (et probablement l'iode), introduits dans des molécules $CH^3\overline{R}$ et $CH^2\begin{matrix} \diagup \overline{R} \\ \diagdown \overline{R} \end{matrix}$, renfermant par conséquent certains des radicaux ci-dessus, exaltent la fonction acide de ces composés ;

3° Suivant le nombre et la nature de ces radicaux introduits dans le formène, la molécule prend un caractère plus ou moins acide ;

4° L'influence acidifiante exercée par les radicaux énumérés paraît aller en décroissant suivant l'ordre dans lequel nous les avons rangés plus haut. Cette classification n'a rien d'absolu ; elle n'est basée jusqu'à présent que sur des apparences et non sur des mesures. Nous comptons y revenir dans la suite, lorsque nous aurons déterminé les chaleurs de neutralisation d'un certain nombre de ces composés.

Remarquons enfin que, si l'acidité d'une molécule augmente avec le nombre de radicaux négatifs introduits dans le méthane, elle diminue sensiblement si, au lieu de ces radicaux négatifs, on en introduit de positifs.

Cette observation a été faite par deux voies différentes, d'abord par M. V. Meyer [1] et ses élèves et ensuite par M. Combes [2].

Le premier de ces savants, en étudiant, au point de vue qui nous occupe, le cyanure de benzyle et la désoxybenzoïne, a constaté que, s'il est facile de préparer les corps

$C^6H^5, CH\left\langle\begin{matrix}\overset{+}{R}\\ CAz\end{matrix}\right.$ et $C^6H^5, CO, CH\left\langle\begin{matrix}\overset{+}{R}\\ C^6H^5\end{matrix}\right.$ en traitant le cyanure de benzyle et le désoxybenzoïne chacun par de l'alcoolate de sodium et des iodures alcooliques, il est impossible d'opérer une seconde substitution pour obtenir les corps C^6H^5, CR^2-CAz et C^6H^5CO, CR^2, C^6H^5.

M. Combes a établi le fait par des mesures de chaleur de neutralisation des sels de l'acétylacétone

$$CH^3, CO, CH^2, CO\,CH^3$$

et de la méthylacétylacétone $CH^3, CO, CH\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ CO, CH^3\end{matrix}\right.$.

Tandis que la chaleur de neutralisation du composé CH^3, CO, CHK, CO, CH^3 est de $10^{Cal},95$, celle de son homologue supérieur n'est que de $9^{Cal},77$.

Ces exemples suffisent pour montrer la différence d'action des radicaux dits *positifs* de celle qu'exercent les radicaux dits *négatifs*.

Mais l'influence de ces différents radicaux ne se manifeste pas seulement sur la fonction des dérivés du mé-

---

([1]) V. Meyer et L. Oelkers, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXI, p. 1295; Alexandre Meyer, *D. ch. Ges.*, t. XXI, p. 1309.

([2]) A. Combes, *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 910.

thane. On sait en effet depuis longtemps que, suivant qu'on introduit dans l'ammoniaque des radicaux alcooliques ou des radicaux acides, on obtient des molécules à fonctions différentes. Les unes constituent les amines $AzH^2\overset{+}{R}'$, $AzH\overset{+}{R}'^2$, ..., bases énergiques dont l'hydrogène H^2 et H restant de l'ammoniaque ne s'échange pas contre du métal. Les autres,

$$AzH^2\overline{R}',\quad AzH\overline{R}'^2,\quad AzH\overset{+}{R}'\overline{R}',\quad AzH\overline{R}'',\quad \ldots$$

portent le nom d'*amides* et d'*imides*; elles ne possèdent plus aucun caractère basique et l'hydrogène restant s'échange contre des métaux et, en particulier, contre des métaux alcalins.

Dans ces composés encore, la faculté de substitution que possède cet hydrogène dépend de la nature et du nombre des radicaux introduits dans la molécule d'ammoniaque.

Ainsi, tandis que l'acétamide n'échange son hydrogène que lorsqu'on le traite directement par du sodium, la phénylacétamide $\left.\begin{matrix}CH^3, CO\\ C^6H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az$ fait cet échange avec l'alcoolate du même métal; et les succinimide $\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\\ CH^2\text{-}CO\end{matrix}\rangle AzH$, phtalimide $C^6H^4\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle AzH$, camphorimide

$$C^8H^{14}\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle AzH,$$

cyanamide CAz, AzH^2 et dicyanamide $AzH, (CAz)^2$ fournissent facilement, non seulement des dérivés sodés et potassés quand on les traite par la potasse ou la soude, mais encore d'autres composés métalliques.

Nous venons d'esquisser rapidement les différences fonctionnelles qui existent entre les radicaux que nous avons envisagés. Grâce à ces différences, nous pouvons les appeler radicaux *positifs* et radicaux *négatifs*. Grâce à elles aussi, il semble que nous sommes autorisés à en donner la définition suivante : on pourra considérer comme radieal négatif « tout groupement qui, introduit dans le méthane ou dans l'ammoniaque, imprime au corps qui résulte de cette substitution la faculté d'échanger l'hydrogène restant de ce méthane ou de cette ammoniaque contre du métal ». La définition du radical positif sera naturellement la contre-partie de celle du radical négatif.

Pour terminer, remarquons cependant qu'il n'existe point de démarcation bien nette entre ces radicaux. On peut les ranger en une série parallèle à celle imaginée par Berzélius pour les corps simples. Les radicaux les plus négatifs occuperont une des extrémités de la série, tandis que les positifs occuperont l'autre. Les premiers correspondront aux métalloïdes les plus électronégatifs et les seconds aux métaux les plus positifs. Au milieu seront rangés les radicaux qui manifestent des propriétés ou faiblement positives ou faiblement négatives.

Nous allons maintenant exposer en détail nos études relatives aux éthers cyanomaloniques.

Ces recherches ont été publiées en partie dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* [1] et dans le *Bulletin de la Société chimique*. Si nous y revenons, c'est dans l'unique but de les compléter et de leur donner un corps, notre intention étant de les faire suivre de plusieurs autres sur des sujets analogues.

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 142, 1882; t. CV, p. 169, 1887.

CYANOMALONATE D'ÉTHYLE $CH \begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases}$.

Deux procédés nous ont permis de préparer cet éther. Le premier consiste à partir de l'éther malonique et à introduire dans cette molécule du cyanogène par substitution. Dans le second mode de formation, on part de l'éther cyanacétique sodé qu'on traite ensuite par de l'éther chlorocarbonique.

Premier procédé. — L'éther malonique employé au début de nos études a été préparé en suivant le procédé de M. Conrad (1) : traitement d'un mélange de malonate de chaux sec et d'alcool absolu par un courant d'acide chlorhydrique, lavant, séchant et rectifiant.

Dans la suite, nous nous sommes servis d'un produit fourni par la maison Kahlbaum, après l'avoir soumis à une rectification préalable. L'éther rectifié bouillait à une température de 197°-198°, à la pression ordinaire.

Pour obtenir le dérivé cyané, on commence par préparer l'éther malonique sodé. A une solution récemment préparée de 4gr,6 de sodium dans 50gr d'alcool absolu on ajoute 32gr d'éther malonique pur. Le mélange homogène est ensuite traité par un courant de chlorure de cyanogène sec. Ce gaz est rapidement absorbé, tandis que la liqueur s'échauffe au point qu'elle entre en ébullition. On modère la réaction en plongeant le ballon dans l'eau froide, et l'on arrête le courant dès que l'on perçoit l'odeur du chlorure de cyanogène à l'extrémité de l'appareil. Le liquide, jaunâtre et plus ou moins épais, est évaporé au bain-marie pour chasser l'alcool ; le résidu est traité par de l'eau et agité avec de l'éther. On sépare les deux couches au moyen d'un entonnoir à robinet, et on lave l'éther à plusieurs

---

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCIV, p. 126.

reprises avec une solution de carbonate de soude jusqu'à ce qu'une portion des eaux de lavage ne donne plus de coloration rouge avec les persels de fer. Les liqueurs aqueuses sont réunies et concentrées au bain-marie.

Ce traitement au carbonate de soude de l'éther de lavage a pour but de lui enlever des quantités variables d'éther cyanomalonique libre mélangé à l'éther malonique non entré en réaction.

La solution concentrée de sodium cyanomalonate d'éthyle, mélangée de chlorure de sodium, est ensuite sursaturée par de l'acide sulfurique. Il se sépare des gouttes huileuses rougeâtres qu'on recueille, et le liquide surnageant est agité à plusieurs reprises avec de l'éther. Cette solution éthérée, distillée, laisse comme résidu une nouvelle quantité d'huile rougeâtre, qui constitue l'éther cyanomalonique.

La réaction rendant compte de la formation de ce corps est la suivante :

$$(1)\quad CHNa\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CAzCl = CH\begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases} + NaCl.$$

Mais l'éther cyanomalonique formé, étant un acide très énergique, réagit sur l'éther malonique sodé restant, pour donner le dérivé sodé avec mise en liberté d'éther malonique :

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} & CHNa\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + CH\begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases} \\ & = CNa\begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases} + CH^2(CO^2C^2H^5)^2. \end{aligned} \right.$$

C'est ce qui explique pourquoi la moitié seulement de l'éther malonique est convertie en dérivé cyané.

L'éther cyané ainsi obtenu n'est pas pur ; on le redis-

sout dans du carbonate de soude, et la solution filtrée est de nouveau précipitée par de l'acide sulfurique. Les gouttelettes huileuses qui se déposent sont recueillies, agitées avec un peu d'eau, puis décantées et séchées sur du chlorure de calcium. Même après ce traitement, le produit est encore coloré. Pour l'obtenir incolore, on le distille dans le vide. Cette opération ne s'effectue pas sans difficulté ni sans perte. On peut même ajouter qu'elle ne réussit pas toujours. Quand on opère sous une pression de 25^{mm}, une faible portion du liquide passe de 120° à 130°, tandis que la majeure partie reste dans la cornue, sous la forme d'une masse visqueuse, rouge par transparence et possédant une fluorescence verdâtre. Il arrive même souvent que, dès qu'on chauffe, le liquide se trouble, tout en fonçant en couleur, et laisse déposer un produit jaunâtre qui empêche toute distillation ultérieure.

Le produit distillé est incolore, dégage une odeur piquante et possède une réaction nettement acide, comme le composé primitif. Exposé à l'air, il se colore légèrement en rouge. Il est peu soluble dans l'eau, assez cependant pour lui communiquer une réaction franchement acide, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Refroidi à -14°, il devient visqueux, mais ne manifeste aucune tendance à cristalliser. Il décompose tous les carbonates avec dégagement d'acide carbonique. Avec les sels ferriques, il donne une coloration rouge intense, analogue à celle que donnent les sulfocyanates dans les mêmes conditions. L'éther enlève le produit coloré à la solution aqueuse. Nous verrons plus loin qu'il se forme une véritable combinaison ferrique soluble dans l'éther.

Soumis à l'analyse, l'éther cyanomalonique a donné les nombres suivants :

I. *Éther non distillé, séché sur du chlorure de calcium.*

Matière....................	0,2654
CO^2 obtenu...............	0,5005
H^2O recueilli.............	0,161

II. *Éther distillé.*

Matière....................	0,3607
CO^2 obtenu...............	0,6901
H^2O recueilli.............	0,2226

ce qui, réduit en centièmes, fournit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $CH \begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases}$
C..........	51,4	52,1	51,89
H..........	6,7	6,5	5,94

Ainsi que nous l'avons exposé plus haut, l'éther cyanomalonique a une réaction acide et se comporte vis-à-vis des bases et des carbonates comme un acide énergique. On a préparé les sels suivants :

Ammonium cyanomalonate d'éthyle

$$CAzH^4 \begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases}.$$

— On l'obtient en neutralisant de l'éther cyanomalonique avec une solution aqueuse d'ammoniaque et abandonnant sous une cloche.

Il cristallise sous la forme de prismes fins et déliés, souillés d'une matière jaunâtre dont il est très difficile de le débarrasser. Pour l'obtenir parfaitement pur, il faut le soumettre à des cristallisations répétées dans l'alcool.

L'analyse a donné :

Matière desséchée sous une cloche à acide sulfurique.

	Trouvé.			Calculé pour $C\!\overset{\diagup CAz}{}\,AzH^4(CO^2C^2H^5)^2$.
	I.	II.	III.	
Az pour 100...	13,35	13,40	13,85	13,87

Sodium cyanomalonate d'éthyle $\overset{\diagup CAz}{CNa} = (CO^2C^2H^5)^2$. — Se prépare en neutralisant une solution de carbonate de soude par de l'éther cyanomalonique et abandonnant à l'évaporation spontanée sous une cloche à dessiccation. Le sel cristallise au bout de quelque temps sous la forme d'une masse mamelonnée, ou bien en cristaux soyeux ressemblant à de l'amiante. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et se conserve sans altération.

L'analyse a donné les nombres suivants :

Matière......................	0,3536
SO^4Na^2 obtenu..............	0,123

	Trouvé.	Calculé pour $\overset{\diagup CAz}{CNa} - (CO^2C^2H^5)^2$.
Na pour 100......	11,28	11,11

Calcium cyanomalonate d'éthyle

$$\begin{array}{l} \diagup CAz \\ C = (CO^2C^2H^5)^2 \\ | \\ Ca \qquad\qquad + 2\tfrac{1}{2}H^2O. \\ | \\ C = (CO^2C^2H^5)^2 \\ \diagdown CAz \end{array}$$

— Ce sel a été obtenu en dissolvant du carbonate de calcium dans une solution hydroalcoolique d'éther cyano-

malonique. Le liquide, abandonné à lui-même, fournit le composé en magnifiques cristaux appartenant au système anorthique. C'est le prisme fondamental (pans et bases) avec des modifications doubles sur les deux arêtes latérales *g* et d'autres modifications doubles sur les arêtes des bases *b*. Ce sel est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Si l'on essaye de concentrer ses solutions au bain-marie, il se précipite sous la forme de gouttelettes huileuses solubles dans un excès du dissolvant.

L'analyse a donné :

Dosage du calcium.

Matière	0,3188
SO^4Ca	0,0933

Dosage de l'eau.

Matière	0,761
H^2O perdu à 120°	0,075

ce qui réduit, en centièmes, donne :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{16}H^{20}Az^2O^8)Ca + 2\frac{1}{2}H^2O$.
Ca pour 100	8,6	8,7
H^2O pour 100	9,7	9,9

Baryum cyanomalonate d'éthyle

$C^{16}H^{20}Az^2O^8Ba + 4H^2O.$

— Se prépare comme le sel précédent, ou bien encore en neutralisant l'éther cyanomalonique par une solution chaude et saturée de baryte caustique, filtrant et abandonnant à cristallisation. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles prismatiques peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool. Quand on évapore ses solutions au bain-marie, elles présentent les mêmes phénomènes que celles du com-

posé calcique. A mesure que la concentration s'opère, il se dépose un produit visqueux incristallisable et qu'on est obligé de redissoudre pour l'avoir sous la forme cristalline.

Le sel barytique, inaltérable au contact de l'air, fond dans son eau de cristallisation quand on le chauffe, et ne devient anhydre que vers 130°.

L'analyse a donné :

Dosage de l'eau.

Matière	0,9188
H^2O perdu à 130°	0,1075

Dosage du baryum.

Matière	»
SO^4Ba	0,3733

	Trouvé.	Théorie pour $C^{16}H^{20}Az^2O^4Ba + 4H^2O$.
Ba pour 100	23,59	23,74
H^2O pour 100	11,70	12,40

Sel de plomb $(C^{16}H^{20}Az^2O^8)Pb$. — On le prépare en faisant bouillir une solution hydroalcoolique d'éther cyanomalonique avec du carbonate de plomb, filtrant et abandonnant à cristallisation. Au bout d'un temps plus ou moins long, le sel se dépose au sein du liquide sous la forme d'aiguilles réunies en houppes, solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau.

On l'obtient plus facilement par double décomposition entre le sel de soude et l'acétate de plomb.

I.	Matière	0,3642
	SO^4Pb obtenu	0,1892
II.	Matière	0,3785
	PbO obtenu	0,1459

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $\left[C \begin{smallmatrix} CAz \\ =(CO^2C^2H^5)^2 \end{smallmatrix} \right]^2 Pb$.
Pb pour 100....	35,48	35,78	35,93

Sel ferrique $\left[C \begin{smallmatrix} CAz \\ =(CO^2C^2H^5)^2 \end{smallmatrix} \right]^6 Fe^2$. — Ce sel se produit toutes les fois qu'on traite un sel soluble de l'éther cyanomalonique par un sel ferrique. Il suffit ensuite d'agiter le mélange avec de l'éther qui dissout le dérivé. La solution éthérée, d'un rouge foncé, abandonnée à elle-même, fournit par évaporation de fines aiguilles noires par réflexion et rouges par transparence. Pulvérisés, ses cristaux donnent une poudre d'un rouge de colcothar. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Ils se conservent indéfiniment sans subir aucune altération.

L'analyse a donné les nombres suivants :

Matière......................	0,1465
Fe^2O^3......................	0,0195

	Trouvé.	Calculé pour $C^{48}H^{60}Az^6O^{24}Fe^2$.
Fe pour 100.......	9,31	9,21

Deuxième procédé. — Préparation au moyen de l'éther cyanacétique.

L'éther cyanacétique renfermant un radical CH^2 uni aux deux groupes CAz et $CO^2C^2H^5$, il était à prévoir que, à l'instar de l'éther malonique, ce composé serait également susceptible de l'hydrogène contre le métal alcalin, s'il était traité par de l'alcoolate de sodium. Les faits ont justifié ces prévisions.

Quand on traite 11^{gr} d'éther cyanacétique (1^{mol}) étendu

de son volume d'alcool absolu par une solution de 2,3 de sodium (1^{mol}) dans 30^{gr} du même alcool, il se précipite, au bout d'un instant, un magma volumineux et blanc d'une combinaison sodique qu'on recueille et qu'on étend sur des plaques de porcelaine poreuse. Après dessiccation dans le vide, le produit sodé se présente sous la forme d'une masse blanche insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau avec mise en liberté de soude caustique. Exposé à l'air, il en attire facilement l'humidité et l'acide carbonique.

L'analyse de ce produit a fourni les résultats suivants :

Matière desséchée dans le vide....	0,4018
SO^4Na^2 obtenu..................	0,2125

	Trouvé.	Calculé pour $CHNa\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CAz\end{cases}$
Na pour 100......	17,14	17,03

En augmentant, dans la préparation ci-dessus, la quantité d'alcool absolu, de manière à empêcher la précipitation du dérivé sodé, on obtient une liqueur qui permet de préparer d'autres composés métalliques, par double décomposition.

Le dérivé argentique obtenu en ajoutant à la solution du dérivé sodé une solution alcoolique d'azotate d'argent est légèrement jaunâtre et brunit facilement au contact de l'air. Chauffé au sein de l'eau, il noircit.

Le sel de cuivre a été préparé en traitant l'éther cyanacétique sodé par une solution alcoolique d'acétate de cuivre. Il est bleu verdâtre et devient gris quand on le chauffe au sein de l'eau.

Le sel de zinc, préparé dans des conditions analogues, est blanc.

Il n'a pas été possible de faire l'analyse de ces composés : quand on les lave avec de l'eau pour les débarrasser des sels de soude qui les imprègnent, ils se dissocient avec mise en liberté d'éther cyanacétique.

Éther cyanomalonique. — Pour préparer cet éther, nous nous sommes servis du dérivé sodé

$$CHNa \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases},$$

dont le sodium peut être remplacé par des radicaux alcooliques et des radicaux acides.

A cet effet, on dissout 22^{gr} (1^{mol}) d'éther cyanacétique dans son volume d'alcool absolu et l'on y ajoute une solution de $4^{gr},6$ de sodium (1^{mol}) dans 60^{gr} du même alcool. Dans ce mélange, et sans s'occuper du précipité qui s'est formé, on introduit environ un peu plus d'une demi-molécule d'éther chlorocarbonique. Il se produit une réaction assez vive au commencement, mais elle ne tarde pas à se ralentir ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide ne présente plus aucune réaction alcaline. La liqueur est ensuite distillée pour éliminer l'alcool, et le résidu est repris par l'eau. Il se sépare une certaine quantité d'éther cyanacétique non entré en réaction ; on l'enlève au moyen d'un entonnoir à robinet. La solution aqueuse abandonnée à elle-même, sous une cloche à dessiccation, finit par se prendre en une masse de fines aiguilles constituées par le dérivé sodé $CNa \overset{\diagup CAz}{=} (CO^2C^2H^5)^2$. La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :

$$2\left(CNaH \overset{\diagup CAz}{-} CO^2C^2H^5\right) + CO \begin{cases} Cl \\ OC^2H^5 \end{cases}$$
$$= NaCl + CNa \begin{cases} CAz \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{cases} + CH^2 \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}.$$

Si l'on traite une solution aqueuse de ce dérivé sodé par de l'acide sulfurique étendu, il se dépose de l'éther cyanomalonique, qu'on enlève au moyen de l'éther et qu'on met en contact avec le chlorure de calcium. Après évaporation de l'éther, on a une huile plus ou moins rougeâtre, ressemblant par tous ses caractères à l'éther cyanomalonique obtenu par notre premier procédé. Elle colore les persels de fer en rouge foncé. Refroidie à — 14°, elle devient visqueuse, sans manifester aucune tendance à la cristallisation. Soumise à la distillation, elle se comporte exactement comme l'éther cyanomalonique. Agitée avec une solution chaude et concentrée de baryte caustique, elle se dissout; la liqueur, débarrassée d'un excès de baryte au moyen d'un courant d'acide carbonique, et abandonnée à elle-même dans un endroit frais, ne tarde pas à déposer de grandes aiguilles d'un composé barytique identique avec celui que fournit l'éther cyanomalonique préparé avec l'éther malonique.

L'analyse a, en effet, donné les nombres suivants :

Matière	0,4367
Éau perdue à 110°	0,0482 (1)
Matière	»
SO^4Ba obtenu	0,1765

	Trouvé.	Théorie pour $\left[C\begin{matrix}\diagup CAz\\ =(CO^2C^2H^5)^2\end{matrix}\right]^2 Ba + 4H^2O$.
Ba pour 100	23,48	23,74
H^2O pour 100	11,03	12,40

(1) C'est par erreur que, dans cette analyse, on n'a chauffé le sel qu'à 110°; pour lui faire perdre toute son eau, il faut chauffer à 130°.

CYANOMALONATE DE MÉTHYLE.

Nous avons préparé cet éther dans l'unique but de déterminer sa chaleur de neutralisation, de façon à pouvoir la comparer à celle du dérivé éthylé. Comme les sels de sodium et de baryum suffisaient pour ces déterminations, nous nous sommes borné à leur préparation.

Le procédé employé consiste à ajouter à 26,4 (1^{mol}) de malonate de méthyle, une solution de $4^{gr},6$ de sodium dans 100^{gr} d'alcool méthylique anhydre. Dans cette liqueur on fait ensuite passer un courant de chlorure de cyanogène bien sec, en ayant soin de remuer le ballon pendant toute la durée de la réaction. Le liquide s'échauffe au début, puis il s'épaissit peu à peu ; on y ajoute alors une nouvelle quantité d'alcool méthylique, on agite et l'on continue l'action du courant jusqu'à ce qu'une portion du produit, étendu d'eau, ne présente plus de réaction alcaline. On chasse ensuite l'alcool par distillation et l'on reprend le résidu par l'eau. Il se sépare des gouttelettes huileuses constituées par de l'éther malonique non entré en réaction ; on les enlève au moyen de l'éther.

Le liquide aqueux, abandonné à l'évaporation spontanée, fournit le *dérivé sodé* $C\overset{\diagup CAz}{}Na-(CO^2CH^3)^2$ sous la forme de longues aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool, et donnant avec les persels de fer une coloration rouge intense, analogue à celle que donne le dérivé éthylé. Ces cristaux ont été redissous dans l'alcool pour les débarrasser d'un peu de chlorure de sodium qui les imprègne, et la solution a fourni par évaporation des mamelons très légers qui ont été soumis à l'analyse, après dessiccation dans le vide.

I.	Matière sèche...............	0,3814
	SO^4Na^2 obtenu..............	0,1524

II. Matière.................... 0,2944
SO^4Na^2 obtenu.............. 0,1133

	Trouvé.		Calculé pour $\overset{\diagup CAz}{CNa} - (CO^2CH^3)^2$.
	I.	II.	
Na pour 100	12,95	12,47	12,84

Ce sel de sodium, traité par un acide, laisse déposer une huile rougeâtre constituée par du cyanomalonate de méthyle.

Baryum cyanomalonate de méthyle

$$\left[\overset{\diagup CAz}{C} = (CO^2CH^3)^2\right] Ba + 3H^2O.$$

— Ce sel a été préparé en neutralisant, au moyen d'une solution concentrée et chaude de baryte caustique, le cyanomalonate de méthyle isolé du sel de sodium brut. On filtre la solution chaude pour la séparer d'un sel blanc peu soluble dans l'eau, et l'on abandonne à la cristallisation.

Il se dépose d'abord de petites houppes cristallines d'un corps non encore étudié, puis, au bout de quelque temps, des aiguilles ressemblant à celles que fournit le dérivé barytique du cyanomalonate d'éthyle. On les reprend par l'alcool bouillant pour les soumettre à une seconde cristallisation. On obtient finalement le sel sous la forme de prismes ou de tables quadrangulaires dont la composition répond à la formule

$$\left[\overset{\diagup CAz}{C} = (CO^2CH^3)^2\right]^2 Ba + 3H^2O,$$

comme le démontrent les analyses suivantes :

Matière...................... 0,4106
Eau perdue à 130°........... 0,0453

Dosage du baryum.

SO^4Ba obtenu	0,1892

Dosage de l'azote.

Matière.....................	0,2964
AzH^3	0,0187

	Trouvé.	Calculé pour $\left[C\begin{matrix}\diagup CAz\\ =(CO^2CH^3)^2\end{matrix}\right]^2 Ba + 3H^2O.$
Ba pour 100.......	27,09	27,20
Az pour 100.......	5,19	5,56
H^2O	11,03	10,73

Dans le cours de la préparation des sels que nous avons décrits, nous avons cru remarquer que ces composés étaient loin d'être aussi stables vis-à-vis de l'eau bouillante que leurs homologues supérieurs. Nous nous proposons d'ailleurs de revenir sur ces corps.

EXPÉRIENCES NOUVELLES SUR LA FIXATION DE L'AZOTE PAR CERTAINES TERRES VÉGÉTALES ET PAR CERTAINES PLANTES;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

J'ai poursuivi depuis 1884 jusqu'à présent une longue suite d'expériences relatives à la fixation de l'azote atmosphérique([1]), en variant méthodiquement les circonstances, afin de contrôler les résultats que j'avais observés tout d'abord. Les résultats nouveaux que j'ai obtenus confirment et étendent les anciens; ils leur donnent un degré de certitude définitive, en même temps qu'ils fournissent des notions plus exactes sur le rôle respectif de la terre et des végétaux dans cette fixation. En effet, je me suis spécialement proposé, dans les études présentes, d'examiner d'une manière comparative la fixation de l'azote par la terre et par les légumineuses : on sait que cette dernière est admise aujourd'hui par la plupart des savants, sans pourtant que son caractère véritable ait été suffisamment précisé.

Voici le plan des expériences que j'ai exécutées en 1888.

J'ai pris trois terres argileuses différentes, dont deux assez riches en azote, l'autre plus pauvre; elles étaient, d'ailleurs, médiocrement riches en matière organique et faiblement calcaires.

Dans chacune de ces terres, j'ai semé six espèces de légumineuses, telles que le lupin, la vesce, le trèfle, la luzerne, le *Medicago lupulina* et la jarosse; et j'ai opéré simultanément sur la terre nue.

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 5 à 120; t. XIV, p. 473 et 491.

Je me suis placé dans quatre conditions différentes, savoir :

1° A l'air libre;

2° Sous un abri transparent, permettant la libre circulation de l'air et de la lumière;

3° Dans des cloches de 45 litres, hermétiquement closes;

4° Dans une cloche pareille, où l'on faisait passer lentement, chaque jour, 50 litres d'air, privé d'ammoniaque et de poussières par l'action successive de l'acide sulfurique étendu et d'un tube en U rempli de ponce sulfurique : en outre, un litre d'acide carbonique était introduit chaque jour dans cette cloche.

Enfin, j'ai ensemencé avec certains microbes, supposés aptes à déterminer la fixation de l'azote, les trois terres précédentes, prises dans l'état naturel et dans l'état stérilisé, et placées dans des flacons fermés.

Le nombre des expériences ainsi exécutées dépasse 60. Je vais résumer ces expériences, sans en écarter aucune : dans toutes, sans exception, j'ai observé la fixation de l'azote. En deux mois, cette fixation sous cloche s'est élevée jusqu'à 9,2 centièmes de l'azote initial combiné; et à l'air libre, en six mois, jusqu'à 41,3 centièmes : nombres trop élevés pour laisser place à aucun doute.

Voici l'ordre adopté pour l'exposition de mes expériences, qui comprennent près de deux mille déterminations analytiques.

I. Un premier Mémoire sera consacré à préciser les *données mêmes des expériences*, c'est-à-dire la composition des terres employées et celle des graines; ainsi qu'à présenter des vérifications nouvelles des *méthodes d'analyse*, spécialement en ce qui touche le dosage de l'azote.

II. Dans le deuxième Mémoire, je développerai les *observations faites sur la terre nue*, indépendamment de toute

action des végétaux supérieurs, tant en vase clos, sous cloche, qu'à l'air libre, avec ou sans abri.

III. Le troisième Mémoire comprendra les *expériences faites avec le concours de la végétation.*

PREMIER MÉMOIRE.

DONNÉES DES EXPÉRIENCES ET MÉTHODES D'ANALYSE, RELATIVES A L'ÉTUDE DE LA FIXATION DE L'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences ont été faites sur trois terres différentes et sur six espèces de plantes, telles que le lupin, la vesce, la jarosse, le trèfle, le *Medicago lupulina* et la luzerne.

Nous allons donner le dispositif général des expériences et la composition initiale de ces diverses matières premières, en nous limitant d'ailleurs au dosage des éléments susceptibles de jouer un rôle dans les phénomènes que nous nous proposons d'étudier.

1. DISPOSITION DES POTS.

Les expériences ont été exécutées pour la plupart dans des pots de porcelaine vernie, cylindriques, dont la section était de 282^{cq} en moyenne : telle était donc la surface supérieure de la terre. Dans un certain nombre de cas, on a employé des pots plus petits : ceci n'a pas d'importance pour le calcul de la proportion d'azote rapportée au poids de la terre; mais, quand il s'est agi de faire ce calcul pour une surface donnée, un hectare par exemple, on a tenu compte de la surface réelle du pot mis en expérience.

Le pot était percé d'un trou à sa partie inférieure. Lorsqu'on opérait en plein air, on plaçait au-dessous un entonnoir, destiné à récolter les eaux de drainage, dues à l'action de la pluie, et à les conduire dans un flacon. On avait soin, lorsque de telles eaux s'étaient produites, d'y doser les nitrates le jour même.

Le poids de la terre a varié entre 1^{kg} et $3^{kg},5$; elle occupait d'ordinaire une épaisseur de 18^{cm} environ.

Le dernier poids se rapporte aux plus grands des pots précédents; les autres poids, à des pots plus petits, mais de forme analogue.

Dans chaque pot, on introduisait d'abord une couche (pesée) de pierres siliceuses très compactes (caillasse), en fragments polyédriques, choisis sans fissures ni cavités, de la grosseur d'une noix, enfin obtenus par une fracture récente et exempts de matière organique. Puis on disposait par-dessus la terre, préalablement écrasée et rendue homogène à l'aide d'une série de tamisages opérés avec un tamis grossier.

2. Terres : disposition et analyses.

Chaque échantillon de terre a été prélevé en un lieu déterminé du domaine, en un point où elle a paru suffisamment homogène; elle a été d'abord débarrassée à la main des pierres et des fragments végétaux qu'elle pouvait renfermer, et on l'a passée à un tamis de 5^{mm}. Cela fait, on l'abandonne pendant quelques jours à la dessiccation spontanée, en l'exposant à l'air sur une large surface, afin de l'amener à ne renfermer que quelques centièmes d'eau. On la soumet alors à un nouveau broyage au mortier, de façon à faire disparaître tout fragment de pierre ou autre, d'un volume supérieur à quelques millimètres cubes, et à réduire toute la terre à l'état d'une poussière dont les grains ne dépassent pas ce volume. On la repasse alors à un tamis plus fin, dont les trous ont une ouverture de

1^{mm} à 2^{mm}, et l'on remue le tout, jusqu'à ce que l'on ait obtenu une masse homogène, aussi parfaitement mélangée que possible.

Cependant la terre destinée aux expériences ne doit pas être réduite en poudre impalpable ; un broyage trop prolongé et trop énergique paraissant avoir pour effet de diminuer, ou même d'anéantir, la vitalité des microbes du sol : soit en les oxydant, soit en les contusant ; conformément d'ailleurs à ce que l'on sait de l'action d'un broyage prolongé sur les bactéries ([1]).

La terre naturelle étant ainsi pulvérisée et desséchée par exposition spontanée à l'air, on y dose l'eau ; puis on ramène celle-ci à une proportion déterminée, telle que 10 ou 12 centièmes, par une addition convenable, au début de chaque expérience. On en prépare ainsi chaque fois plusieurs kilogrammes, destinés à un groupe d'expériences et d'analyses.

A la fin de chaque expérience, la terre du pot est déversée sur une surface polie, après arrachage des plantes, s'il y a lieu. On sépare avec soin les débris végétaux et les racines ; et l'on renouvelle avec un soin minutieux cette opération, après que la terre a subi une dessiccation partielle à l'air. Dans certains cas, où les racines formaient un chevelu occupant tout l'intérieur du pot, il a fallu un triage de plus de trois heures, opéré avec une pince fine, pour séparer ainsi tous les fragments de racines.

Les fragments de pierres étaient mis à part ; on en détachait avec soin la terre adhérente, pour la réunir avec le surplus, et l'on mettait les pierres de côté.

Quand toute la terre était ainsi rassemblée, séchée à l'air libre et séparée de tous débris visibles de végétaux, on la mélangeait encore une fois, on la broyait finement au

---

([1]) *Voir* aussi, sur les diverses conditions qu'il convient d'observer, mon Mémoire dans ces *Annales*, 6e série, t. XIV, p. 473.

mortier, on la mélangeait de nouveau et l'on faisait enfin la prise des échantillons moyens destinés aux analyses.

On a désigné les diverses terres par des noms tirés de leur lieu d'origine; mais elles ne doivent pas être identifiées avec les terres désignées par le même nom d'origine dans les Mémoires précédents : en effet, la composition n'est constante et bien définie que pour un lot extrait sur un point donné et rendu homogène par son mode de préparation bref préparé d'après les règles qui viennent d'être décrites.

I. — *Terre dite de l'enclos.*

Cette terre, la plus pauvre des trois en azote, était de nature argileuse, mêlée de sable siliceux. On l'a extraite dans une région bien déterminée des terrains de la Station de Chimie végétale de Meudon. Elle a été préparée avec soin, en se conformant aux règles tracées ci-dessus.

L'échantillon de cette terre mis en expérience contenait (mai 1888), par kilogramme de terre, supposée séchée à 110° :

	gr
Eau (en plus du poids de la terre) (1)...	25,6
Perte par calcination modérée à l'air...	52,3
Azote combiné (2).....................	0,974
Azote des nitrates (3).................	0,0063
Acide carbonique des carbonates (4)....	23,06
Carbone organique (5)..................	19,81

(1) La perte de poids de la matière primitive était de 25gr, 0 et il restait 975gr de terre sèche; ce qui fait pour 1kg sec : 25gr, 6.

(2) Dosé à la fois par la chaux sodée et par le procédé Dumas, qui ont donné des chiffres concordants.

(3) Dosé sous forme de bioxyde d'azote gazeux, dans le produit des lavages de la terre, etc.

(4) Dosé par pesée, en traitant 10gr de terre par l'acide chlorhydrique étendu et en recueillant dans la potasse d'un tube de Liebig l'acide carbonique, préalablement desséché.

(5) Ce carbone a été déterminé de la façon suivante :

On a pesé une certaine quantité de terre séchée et pulvérisée, 2gr, 400

	gr
Acide sulfurique (SO^3) des sulfates préexistants (1)	0,534
» renfermant soufre	0,214
Soufre total (2)	0,486
Acide phosphorique (PO^5) des phosphates préexistants (3)	0,302
» renfermant phosphore	0,132
Phosphore total (4)	1,093
Chaux (5)	31,20
Potasse totale (KO) (6)	5,91

II. — *Terre dite de la terrasse.*

La préparation de cette terre a été la même que la précédente et les procédés d'analyse identiques.

L'échantillon mis en expérience (mai 1888) renfermait, pour 1^{kg} séché à $110°$:

---

par exemple; on l'a placée dans une nacelle et on l'a chauffée lentement dans un courant d'oxygène, en dirigeant les gaz à travers de l'oxyde de cuivre porté au rouge; le tout dans un tube chauffé sur une grille à analyse organique. L'acide carbonique formé est séché par la ponce sulfurique, puis recueilli dans un tube de Liebig, comme dans une analyse organique. — Cela fait, on dose l'acide carbonique des carbonates, qui subsistent dans la nacelle renfermant le résidu de la combustion. Ce dosage s'effectue comme ci-dessus. — Enfin le poids du carbone organique contenu dans la terre s'obtient en ajoutant au carbone de l'acide carbonique, recueilli pendant la combustion, celui de l'acide carbonique des carbonates du résidu, et en retranchant celui de l'acide carbonique renfermé dans les carbonates qui préexistaient avant la calcination, lesquels ont fait l'objet d'un dosage spécial, ainsi qu'il a été dit.

(1) Extrait par l'acide chlorhydrique au dixième, agissant à froid pendant quarante-huit heures.

(2) Obtenu par combustion totale, avec le concours d'un alcali et de l'oxygène (*voir* ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 119).

(3) Extrait par l'acide chlorhydrique au dixième, agissant à froid pendant quarante-huit heures.

(4) Obtenu par combustion totale, comme pour le soufre (*voir* ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 128).

(5) Extraite par les acides étendus à l'ébullition (*voir* ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 114).

(6) Par le fluorhydrate d'ammoniaque, etc. (*voir* ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 86).

	gr
Eau (en plus du poids de la terre)	63,1
Perte par calcination	71,9
Azote combiné	1,655
Azote des nitrates	0,0218
Acide carbonique des carbonates	5,83
Carbone organique	22,313
Acide sulfurique (SO^3) préexistant	0,760
renfermant soufre	0,304
Soufre total	0,730
Acide phosphorique (PO^5) préexistant	0,184
renfermant phosphore	0,080
Phosphore total	0,947
Chaux	3,44
Potasse totale (KO)	10,22

III. — *Terre dite du parc.*

Elle a été préparée et analysée par les mêmes procédés. Cette terre renfermait des débris de charbon et de houille, en petite proportion, mais qui en rendaient très difficiles l'analyse et la réduction à l'état de masse homogène: difficultés qui ne s'étaient pas présentées avec les deux autres terres.

L'analyse de l'échantillon mis en expérience (mai 1888) a donné, pour 1^{kg} séché à 110°:

	gr
Eau (en plus du poids de la terre)	62,0
Perte par calcination	91,8
Azote combiné	1,744
Azote des nitrates	0,0168
Acide carbonique des carbonates	13,91
Carbone organique	43,468
Acide sulfurique préexistant	0,768
renfermant soufre	0,317
Soufre total	1,018
Acide phosphorique préexistant	0,366
renfermant phosphore	0,160
Phosphore total	0,486
Chaux	22,34
Potasse totale	6,92

Un second échantillon de cette terre a été prélevé sur la même masse, à une autre époque, en vue de certaines expériences. On s'est borné à faire sur cet échantillon les dosages suivants, indispensables pour les études comparatives; ils montrent d'ailleurs que la composition moyenne en azote combiné [1] de la masse considérable sur laquelle nous opérions, ramenée à l'état de siccité, ne variait qu'entre de faibles limites; quoique cette masse fût trop grande pour avoir subi la pulvérisation complète et le mélange intime, auxquels on avait coutume de soumettre chaque échantillon spécial, destiné à une série d'expériences déterminées. En effet, ce second échantillon a donné, pour 1^{kg} séché à 110° :

Eau (perte à 110° rapportée à la matière sèche)	gr 18,4
Azote combiné	1,711
» des nitrates	0,0089

Si l'on compare ces trois terres, abstraction faite de l'eau, dont la dose dépend des conditions de la dessiccation préalable, on voit que la *terre de l'enclos* est la plus pauvre en matière organique; car elle perd seulement $52^{gr},3$ par calcination et renferme $19^{gr},8$ de carbone organique. Elle est aussi la plus pauvre en azote ($0^{gr},974$); mais la plus riche en chaux ($31^{gr},2$) et en acide carbonique combiné ($23^{gr},1$). Les deux derniers composants représentent presque du carbonate de chaux, avec un faible excès de chaux, répondant aux sulfate, phosphate, etc. Le soufre organique ($0^{gr},272$) y est minimum, ainsi que le phosphore des phosphates (0,132); mais le phosphore total ($1^{gr},093$) n'y fait pas défaut. La potasse totale, sans faire défaut, y est aussi minimum ($5^{gr},91$).

---

(1) L'azote nitrique est hors de cause, l'analyse de l'époque étant différente.

Au contraire, la *terre du parc* est la plus riche en matière organique (perte par calcination, 91^{gr},8; carbone organique, 43^{gr},5) et en azote (1^{gr},744). L'acide carbonique combiné (13^{gr},9) et la chaux (22^{gr},3) sont plus faibles, la chaux étant en excès : ce qui répond à l'existence du sulfate, du phosphate, et en outre d'un excédent sensible de sels divers; tous ces sels calcaires sont solubles d'ailleurs dans l'acide chlorhydrique étendu. Le phosphore total dans cette terre est en moindre quantité (0^{gr},486) que dans la précédente. La potasse s'y trouve en quantité voisine : 6^{gr},92.

La *terre de la terrasse*, moitié moins riche en carbone organique que la précédente (22^{gr},3), est voisine, sous ce rapport, de la terre de l'enclos; mais elle se rapproche de la terre du parc par son azote (1^{gr},655), et de la terre du potager par son phosphore total (0^{gr},947). Ce qui la distingue surtout, c'est sa pauvreté en chaux (3^{gr},44) et en acide carbonique combiné (5^{gr},83); ce dernier surpasse d'ailleurs la dose qui répondrait au carbonate de chaux [1]. Par contre, cette terre est la plus riche en potasse (10^{gr},22).

J'ai cru devoir signaler ces diversités, qui doivent jouer quelque rôle dans l'interprétation des propriétés des terres; spécialement le rapport entre l'azote et le carbone organique, lequel est si différent pour les diverses terres, et les rapports qui concernent le phosphore, la chaux et la potasse.

La composition indiquée dans les pages ci-dessus est celle des terres mises en œuvre pour les expériences qui vont suivre.

---

(1) Cet excès d'acide carbonique se trouve probablement sous la forme de carbonate de magnésie.

3. Composition des graines des plantes mises en expérience.

Nous nous sommes borné à déterminer l'eau, l'azote, le carbone et la cendre, c'est-à-dire les données susceptibles d'intervenir dans nos expériences. Voici les résultats :

Lupin.

30 graines pesaient à l'état naturel...........	$14^{gr},081$
» séchées à 100°...........	$13^{gr},236$

La perte à 100° était 5,99 pour 100.
Cela donne :

1 graine moyenne..........................	$0^{gr},4694$
» séchée..........................	$0^{gr},4412$

On a encore :

Cendres, en centièmes de la matière séchée....	3,67
Azote (déterminé sur $3^{gr},14$ et $2^{gr},95$ de matière sèche), en centièmes de la matière sèche.	5,14
Carbone (1), en centièmes de la matière sèche.	44,11
» » cendres déduites....	45,8

Luzerne.

300 graines pesaient à l'état naturel..........	$0^{gr},6170$
» séchées à 100°..........	$0^{gr},5731$
Perte à 100°, en centièmes....................	7,12
Poids moyen d'une graine naturelle.........	$0^{gr},002057$
» séchée............	$0^{gr},001910$
Cendres, en centièmes de la matière sèche...	6,14
Azote, en centièmes de la matière sèche......	6,08
Carbone, en centièmes de la matière sèche.....	44,2
» » cendres déduites.	47,1

(1) $0^{gr},969$ de matière sèche, brûlés dans l'oxygène avec le concours de l'oxyde de cuivre, ont fourni : $1^{gr},5658$ d'acide carbonique. La cendre (demeurée dans la nacelle) contenait, en outre, $0^{gr},0020$ d'acide carbonique combiné, que l'on a ajouté au précédent dans les calculs. — Le même mode opératoire a été suivi pour les autres graines.

Vesce.

100 graines pèsent à l'état naturel..........	4^{gr},3306
» séchées à 100°...........	3^{gr},8979
Perte à 100°, en centièmes.................	10,0
Cendres, en centièmes de la matière sèche....	6,52
Azote, en centièmes de la matière sèche......	5,25
Carbone, en centièmes de la matière sèche.....	38,9
» » cendres déduites.	41,5

Pour les trois autres espèces, on s'est borné à déterminer l'azote, qui est l'élément essentiel de nos comparaisons.

Medicago lupulina, mélangée de *Vulnéraire* (*Anthyllis vulneraria*).

Graines mélangées à notre insu, employées dans les expériences telles qu'elles ont été livrées par le marchand.

300 graines pèsent à l'état naturel..........	0^{gr},7199
» séchées à 100°...........	0^{gr},6500
Perte à 100°, en centièmes..................	9,62
Poids moyen d'une graine naturelle..........	0^{gr},0024
» à l'état sec........	0^{gr},0022
Azote, en centièmes de la matière sèche.....	6,8
Cendres, en centièmes *id.*	4,50

Jarosse (*Lathyrus cicera*).

60 graines pèsent à l'état naturel............	5^{gr},7917
» à l'état sec.............	5^{gr},2481
Perte à 100°, en centièmes..................	9,31
Poids moyen d'une graine naturelle..........	0^{gr},0965
» à l'état sec........	0^{gr},0874
Cendres, en centièmes de la matière sèche..	2,28
Azote des graines sèches, en centièmes, *id.*..	5,1

Trèfle incarnat (*Trifolium incarnatum*).

350 graines pèsent à l'état naturel...........	1^{gr},1872
» à l'état sec..............	1^{gr},0691
Perte à 100°, en centièmes...................	9,95

Poids moyen d'une graine naturelle..........	$0^{gr},0034$
» sèche.............	$0^{gr},0031$
Cendres, en centièmes de la matière sèche..	4,69
Azote des graines sèches, en centièmes, *id*....	6,6

4. Sur le dosage de l'azote.

Avant d'exposer les expériences, donnons encore diverses vérifications nouvelles, relatives aux procédés analytiques mis en œuvre pour le dosage de l'azote ([1]).

Les unes concernent le dosage de l'azote dans une même terre, à des époques différentes, en ayant soin de la placer dans des conditions telles qu'elle ne puisse subir aucune altération dans l'intervalle : cette vérification permet de contrôler à la fois la précision permanente de l'observateur (équation personnelle) et le degré de confiance objectif, attribuable à des mesures où l'on fait varier la nature des vases, des liqueurs titrées et de la chaux sodée.

D'autres concernent le dosage de l'azote dans une terre renfermant des nitrates, comparée à la même terre privée de nitrates par lavages.

Enfin, dans une dernière série, on a opéré comparativement par le procédé de la chaux sodée (dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque), et par le procédé Dumas (dosage de l'azote en volume); en examinant les résultats surtout au point de vue des dosages relatifs : c'est-à-dire en vérifiant si les variations dans la proportion d'azote, constatées sur une même terre, à des époques et après des traitements différents, sont les mêmes, soit par le dosage en volume, soit par le dosage sous forme d'ammoniaque.

([1]) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 18.

1. Expériences faites à des époques différentes sur une même terre (¹).

Nous avons exécuté ces expériences pour contrôler le degré de précision que comporte le dosage de l'azote dans la terre végétale, effectué par des expérimentateurs exercés, opérant à divers intervalles de temps et dans des conditions différentes; ainsi que le degré de stabilité de l'azote combiné, fixé dans ces terres et soumis à diverses influences.

Nous avons pris comme termes de comparaison les trois terres distinctes qui ont été définies ci-dessus. On les a conservées à la température ordinaire, dans un espace absolument privé d'azote : ce qui rend impossible l'enrichissement de la terre en cet élément, sous les influences que nous avons établies précédemment. Pour empêcher son appauvrissement en sens inverse, par suite des fermentations à hydrogène ou autres, qui se développent si aisément dans une terre humide, nous avons pensé qu'il convenait d'exclure également l'oxygène. En effet, les fermentations exigent en général comme *primum movens* la présence d'une trace d'oxygène; aussi bien lorsqu'il s'agit des ferments aérobies et oxydants, que lorsqu'il s'agit des êtres susceptibles d'évoluer ensuite à l'état d'anaérobies.

Pour réaliser ces conditions, nous prenons une terre dans son état naturel, nous l'amenons par dessiccation spontanée à ne contenir que quelques centièmes d'eau; puis nous la broyons finement au mortier par petites parties, en la tamisant à plusieurs reprises, de façon à obtenir une matière homogène, aussi parfaitement mélangée que possible et cependant non réduite en poudre impalpable (*voir* p. 437).

500^{gr} environ de la terre réduite en poudre sont introduits dans un grand flacon de 4^{lit} à 5^{lit}, préalablement

(¹) Faites en commun avec M. André.

rempli par déplacement de gaz carbonique. On agite, on laisse reposer, de façon à déplacer l'air condensé dans la terre; on renouvelle le gaz carbonique, en faisant passer un courant de ce gaz dans la partie supérieure du flacon, etc. Ces dernières opérations, répétées plusieurs fois dans l'espace de quelques heures, éliminent tout l'air (oxygène et azote) renfermé dans la terre.

Cela fait, on prend un flacon bouché à l'émeri, de 400^{cc}; on en déplace l'air par du gaz carbonique pur, puis on remplit exactement le flacon avec la terre précédente, en abouchant les deux cols des flacons et sans la mettre en contact avec l'air. Le flacon lui-même est fermé avec un bouchon enduit d'une très légère couche de vaseline; ce qui constitue une clôture absolue. On vérifie avec soin et *de visu* la continuité de cette couche.

Toutes ces opérations s'effectuent au sein d'une atmosphère de gaz carbonique, maintenue et renouvelée à l'aide d'un courant de ce gaz. Puis on abandonne le flacon à lui-même sur une table.

Dans ces conditions, il est clair que la richesse de la terre en azote doit demeurer invariable pendant sa conservation : les différences que l'on observera paraissant devoir être attribuées essentiellement aux erreurs des analyses et à la variation possible des conditions de ces dernières, entre les deux époques des déterminations.

Les terres ont été ainsi mises en flacon, après analyse initiale, le 22 mai 1888, et elles ont été analysées de nouveau le 3 octobre 1888 : soit quatre mois et demi après. Cette période répondait à celle de nos analyses, effectuées simultanément sur des terres naturelles, abandonnées à elles-mêmes, avec ou sans le concours de la végétation.

Voici les résultats observés :

I. *Terre de l'enclos.* — C'est la terre la plus pauvre en azote; c'est aussi celle qui offre l'aptitude la plus marquée à en fixer, lorsqu'elle est placée dans des conditions ap-

propriées. Au sein de nos flacons, où cette fixation est impossible, on a trouvé :

État initial : pour 1 kilogramme, terre supposée sèche (110°) :

État initial.............................. $0^{gr},974$

Ce nombre est la moyenne de plusieurs analyses, ne s'écartant pas individuellement de plus de 1 centième de ladite moyenne; observation qui s'applique pareillement à l'état initial des deux terres suivantes.

État final : $0^{gr},994$ et $0^{gr},978$; moyenne... $0^{gr},986$

On voit que la composition initiale s'est retrouvée exactement à la fin de l'expérience, à 1 centième près.

II. *Terre de la terrasse.* — On a trouvé, pour 1 kilogramme (supposé sec), comme moyenne de plusieurs analyses concordantes :

État initial.............................. $1^{gr},6551$
État final : $1^{gr},6578$ et $1^{gr},6528$; moyenne.. $1^{gr},6552$

Il y a concordance parfaite.

III. *Terre du parc.* — Cette terre est à peu près deux fois aussi riche en azote que la terre (I); aussi a-t-elle manifesté peu de tendance à en fixer une nouvelle dose dans la plupart des autres expériences : elle tendrait plutôt à en perdre. Dans nos flacons, où les conditions ne varient pas, on a trouvé :

État initial.............................. $1^{gr},744$
État final : $1^{gr},7789$ et $1^{gr},7736$; moyenne... $1^{gr},776$

Ici l'écart n'atteint pas deux centièmes.

On voit par ces chiffres quel est le degré de concordance que l'on peut attendre de la méthode de la chaux sodée, appliquée par des opérateurs exercés et soigneux sur des terres rendues homogènes par un mélange convenable; et par suite quel degré de confiance on doit attribuer aux

dosages effectués sur ces terres, soumises aux diverses influences susceptibles de leur faire perdre ou gagner de l'azote.

2. Expériences sur le dosage de l'azote dans la terre végétale, en présence et en l'absence des nitrates (¹).

Le dosage de l'azote dans la terre végétale offre quelque difficulté, au moins apparente, lorsque la terre contient des nitrates. En effet, les nitrates purs ne sont pas changés en ammoniaque lorsqu'on les chauffe avec la chaux sodée; mais, en présence des matières organiques, ils éprouvent une transformation partielle et incomplète. De là les divers artifices proposés pour doser l'azote total : par exemple, le procédé Dumas, le plus rigoureux en principe, puisqu'il dose l'élément isolé, mais qui tend d'ordinaire à fournir des chiffres un peu trop forts;

Le procédé qui consiste à détruire les nitrates au moyen du protochlorure de fer, puis à évaporer à sec et à traiter le résidu par la chaux sodée, procédé d'une exécution compliquée et peu sûre;

Le procédé fondé sur l'addition de l'hyposulfite de soude *hydraté*, procédé que la grande quantité d'eau en présence de laquelle on opère rend d'une exécution fort pénible;

Le procédé Kjeldahl, fondé sur l'emploi de l'acide sulfurique et du mercure, fort commode et fort usité aujourd'hui, mais qui donne lieu à des corrections assez considérables, etc.

La multiplicité de ces procédés montre la difficulté du problème. Nous avons constaté que l'on peut se dispenser de recourir à ces divers artifices, lorsqu'on a pour objet unique de doser l'azote par la chaux sodée dans une terre végétale proprement dite, à la condition de lessiver au

(¹) En commun avec M. André.

préalable la terre avec quatre fois son poids d'eau pure et froide, de façon à l'épuiser de nitrates. En effet, l'eau n'enlève à la terre ordinaire, dans ces conditions et d'après les déterminations directes que nous avons déjà publiées sur ce point ([1]), que quelques milligrammes d'azote organique par kilogramme, quantité inférieure aux limites d'analyse du dosage de l'azote. En fait, lorsque la terre est pauvre en nitrates, le dosage de l'azote, avant et après un lessivage fait à froid, fournit des résultats sensiblement identiques.

Pour le prouver, voici des nombres, rapportés à 1 kilogramme de terre séchée à 110° :

I. Terre végétale de l'enclos, ayant servi à la végétation du Lupin :

	gr
Dosage d'azote, sans aucun traitement préliminaire (2 analyses)	1,078
Azote nitrique	0,008
Dosage d'azote après lessivage à froid (2 analyses)	1,072

Il y a concordance à un demi-centième près.

II. Terre végétale de la terrasse, maintenue sous cloche avec de l'air pendant deux mois :

	gr
Dosage d'azote sans traitement par l'eau (2 analyses)	1,691
Azote nitrique	0,036
Dosage d'azote après lessivage à froid (2 analyses)	1,689

Il y a concordance à moins de deux millièmes près.

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 370. Pour 1kg de terre analogue à elle de l'enclos, en la traitant à froid par l'eau pure, on a trouvé :

	gr
Azote nitrique	0,0035
Azote ammoniacal réel	0,0017
Azote amidé soluble	0,0083

III. Terre végétale du parc :

	gr
Dosage d'azote sans traitement par l'eau (3 analyses)	1,744
Azote nitrique	0,0168
Dosage d'azote après lessivage à froid (2 analyses)	1,725

Il y a concordance à un centième près.

IV. La même terre, deux mois après, ayant servi à une expérience de végétation sur le Lupin, dans une cloche hermétiquement close :

	gr
Dosage initial d'azote : 1,907, 1,887, 1,887; moyenne	1,890
Azote nitrique	0,035
Dosage d'azote après lessivage à froid (2 analyses)	1,879

Il y a concordance à un demi-centième près environ.

On voit par ces résultats que, dans une terre pauvre en nitrates, le dosage de l'azote par la chaux sodée peut être exécuté du premier coup avec sécurité. Dans une terre même riche, on peut éliminer aussi d'abord les nitrates par des lavages, pourvu qu'elle ne contienne pas de composés azotés solubles : ce qui est le cas des terres qui ne sont pas en état de fermentation ammoniacale, comme le sont au contraire fréquemment les terreaux proprement dits.

3. Comparaison entre les dosages d'azote faits par le procédé Dumas et par le procédé de la chaux sodée, au point de vue des variations de cet élément.

Nous avons donné précédemment (1) la comparaison entre les dosages absolus d'azote faits par ces deux procédés, comparaison qui tend à établir, d'accord avec la plupart des

(1) Ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 18.

analystes, que les deux méthodes appliquées à la terre végétale donnent des résultats concordant à quelques centièmes près du poids de l'azote; le procédé Dumas a seulement une certaine tendance à fournir des chiffres un peu forts, sans doute à cause de la difficulté d'enlever les dernières traces d'air contenues dans des matières poreuses, et que l'on ne peut guère chauffer sans s'exposer à les décomposer partiellement.

Voici maintenant les observations spéciales et comparatives que nous avons cru utile de faire sur les variations de l'azote dans une même terre, soumise à certains traitements.

I. — *Terre de l'enclos.*

État initial. — Deux dosages par la chaux sodée, à la fin du mois d'avril 1888, ont donné, pour 1^{kg} de terre sèche :

Azote..... 0,9743 et 0,9743 Moyenne..... 0,9743

État final. — Au mois d'août 1888, 3^{kg},500 de cette terre ayant été conservés dans un pot de porcelaine (pot n° 40), à l'air libre sous un abri, on a obtenu par la même méthode, pour 1^{kg} de terre supposée sèche :

Azote..... 1,1071 et 1,1020 Moyenne.... 1^{gr},1046

L'accroissement de l'azote dans la terre s'élevait donc, d'après la méthode de la chaux sodée, à

$$1,1046 - 0,9743 = 0^{gr},1303,$$

soit 13,4 centièmes; dose considérable et qui surpasse de beaucoup les erreurs possibles.

La même terre a été analysée par le procédé Dumas. A la fin d'avril 1888, on a trouvé par ce procédé, pour 1^{kg} supposé sec :

Azote initial........... 1^{gr},0250

Au mois d'août 1888, sur la terre du pot n° 40, on a trouvé par le même procédé :

Azote final............. $1^{gr},1600$

L'accroissement de l'azote s'élève donc, d'après la méthode Dumas, à

$$1,1600 - 1,0250 = 0^{gr},1350,$$

soit 13,2 centièmes.

C'est sensiblement le même accroissement relatif que d'après le procédé par la chaux sodée.

L'accroissement de la dose d'azote dans la terre est donc établi pareillement et fixé à la même dose, d'après les deux procédés. Nous pourrions citer un grand nombre de déterminations analogues, lesquelles s'accordent toutes à établir la même conclusion, d'après les analyses multipliées que nous avons exécutées depuis six ans. Mais l'exemple précédent, exécuté spécialement pour vérifier la valeur comparative des méthodes, au point de vue des variations de l'azote observées, nous paraît démonstratif.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

EXPÉRIENCES FAITES SUR LA TERRE VÉGÉTALE NUE, POUR ÉTUDIER LA FIXATION DE L'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

Voici la liste des expériences faites sur la terre végétale nue, dans des conditions distinctes, telles que : en vase clos, à l'air libre sous abri transparent, condition où la pluie est exclue, et à l'air libre sans aucun abri, condition où la terre reçoit librement la pluie. Ces expé-

riences font suite à celles que j'ai déjà publiées dans le présent Recueil, 6e série, tome XIII, p. 15, et surtout p. 78. On a opéré séparément sur les trois échantillons de terre végétale définis plus haut, p. 438-440 :

I. Pot n° 53. — Sous une cloche fermée par un plan de verre. Terre de l'enclos.

II. Pot n° 70. — Sous cloche. Terre de la terrasse.

III. Pot n° 36. — Sous cloche. Terre du parc.

IV. Pot n° 39. — Air libre, sous abri. Terre de l'enclos.

V. Pot n° 56. — Air libre, sous abri. Terre de la terrasse.

VI. Pot n° 22. — Air libre, sous abri. Terre du parc.

VII. Pot n° 46. — Air libre, sans abri. Terre de l'enclos.

VIII. Pot n° 63. — Air libre, sans abri. Terre de la terrasse.

IX. Pot n° 29. — Air libre, sans abri. Terre du parc.

X. On a exécuté, en outre, une série systématique d'essais sur les mêmes terres additionnées d'eau, broyées au préalable avec certains tubercules recueillis sur les racines du Lupin, tubercules qui sont réputés avoir une action spécifique pour la fixation de l'azote par les Légumineuses. Sans vouloir rien préjuger sur ce qui se passe avec le concours de la végétation, on se bornera à dire ici que la matière de ces tubercules n'a pas paru exercer une influence spéciale sur la fixation de l'azote par la terre végétale nue, soit pour l'accélérer, soit pour l'entraver.

XI. Une série spéciale d'expériences a été exécutée pour vérifier si une terre déterminée, de l'ordre de celle que nous mettons en œuvre, c'est-à-dire *destituée de propriétés acides*, est susceptible de s'enrichir, à la longue, en ammoniaque, au contact de l'air et sous l'influence des traces de cet alcali que renferme l'atmosphère naturelle, comme on l'a pensé quelquefois. Cette série, de même que

nos expériences précédentes sur la même question ([1]), a donné des résultats négatifs ou insignifiants.

Au contraire, dans les expériences faites sur les terres végétales nues, on a observé en général la fixation de l'azote; cette fixation étant particulièrement marquée avec la terre de l'enclos, la plus pauvre en azote et la plus apte à en fixer. Elle s'effectue également en vase clos, c'est-à-dire dans l'intérieur d'une cloche, et au contact de l'air: ce qui montre que les apports, dus soit aux chutes d'eaux météoriques, soit aux échanges entre les composés organiques du sol et les composés azotés gazeux de l'atmosphère, ne sauraient jouer qu'un faible rôle dans cette fixation; à supposer même que les actions atmosphériques de cet ordre ne tendent pas, au contraire, à abaisser la dose de l'azote combiné dans le sol, d'une part par les exhalaisons d'ammoniaque qui se font aux dépens d'un sol contenant du carbonate de chaux ([2]), et, d'autre part, par les éliminations de nitrates entraînés dans les eaux de drainage ([3]).

Les conditions générales qui sont nécessaires pour que cette fixation d'azote libre ait lieu, telles que :

Circulation lente de l'oxygène dans un sol poreux, mais non absolument pulvérisé, ni soumis à une oxydation excessive, de l'ordre de celle qui active la nitrification;

Présence d'une dose d'eau limitée;

Température supérieure à 10°, mais inférieure à 40°;

Existence dans la terre d'une dose d'azote limitée et n'appartenant pas à des matières organiques soumises soit à une putréfaction, soit à une fermentation ammoniacale, ou même réductrice, etc.;

Enfin, existence de certains microbes spécifiques;

([1]) *Voir* notamment ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 377 et suivantes; t. XIII, p. 24, 29, etc.

([2]) Ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 375.

([3]) Ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 491.

ces conditions, dis-je, ont été établies dans mes précédentes publications ([1]). Sans y revenir en détail, je fournirai cependant divers faits nouveaux qui précisent ces conditions et en signalent en même temps quelques autres : le fait fondamental de l'absorption de l'azote par certaines terres végétales prendra ainsi un caractère de plus en plus net et démonstratif.

Entrons dans le détail.

A. — En vase clos, sous cloche.

I. — *Pot n° 53. Sous cloche. Terre de l'enclos.*

Voici la disposition de l'expérience (*fig.* 1).

On prend une cloche de verre, de 45^{lit} environ ([2]), munie d'une tubulure à sa partie supérieure, rodée et dressée avec soin à sa partie inférieure, de façon à en permettre l'ajustement exact sur une grande plaque de verre plane, dépolie.

La tubulure est fermée par un gros bouchon de caoutchouc, percé de trous, que l'on obture pour l'expérience actuelle; mais ils sont susceptibles de recevoir des tubes de verre dans d'autres expériences.

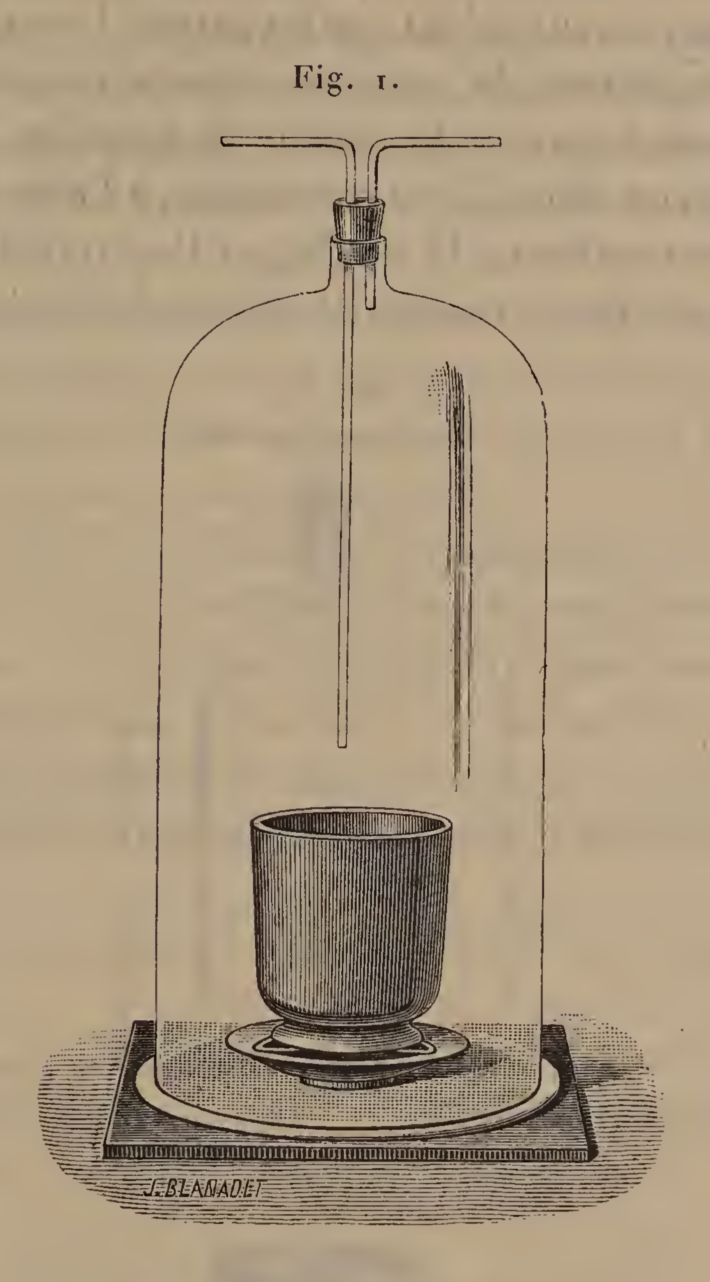
Dans l'intérieur de la cloche, on place une assiette creuse, et au fond de l'assiette un triangle de verre, sur lequel repose un pot de porcelaine vernie, d'un diamètre égal à 19^{cm} environ à sa partie supérieure; la surface horizontale en haut du pot a été en moyenne de 282^{cq}, dans le plus grand nombre des expériences, notamment celles qui ont été exécutées avec 3^{kg} à $3^{kg},5$ de terre. Quand on a opéré sur des doses moindres, telles que 2^{kg} ou même 1^{kg}, on a pris d'ordinaire des pots analogues, mais plus petits.

([1]) *Voir* notamment ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 480.

([2]) J'ai fait exécuter en fabrique, sur des dessins exprès, les cloches, pots et vases divers, destinés à l'ensemble de ces expériences.

La surface horizontale de ces pots a été mesurée chaque fois, et c'est à elle que se rapporteront les comparaisons.

Fig. 1.

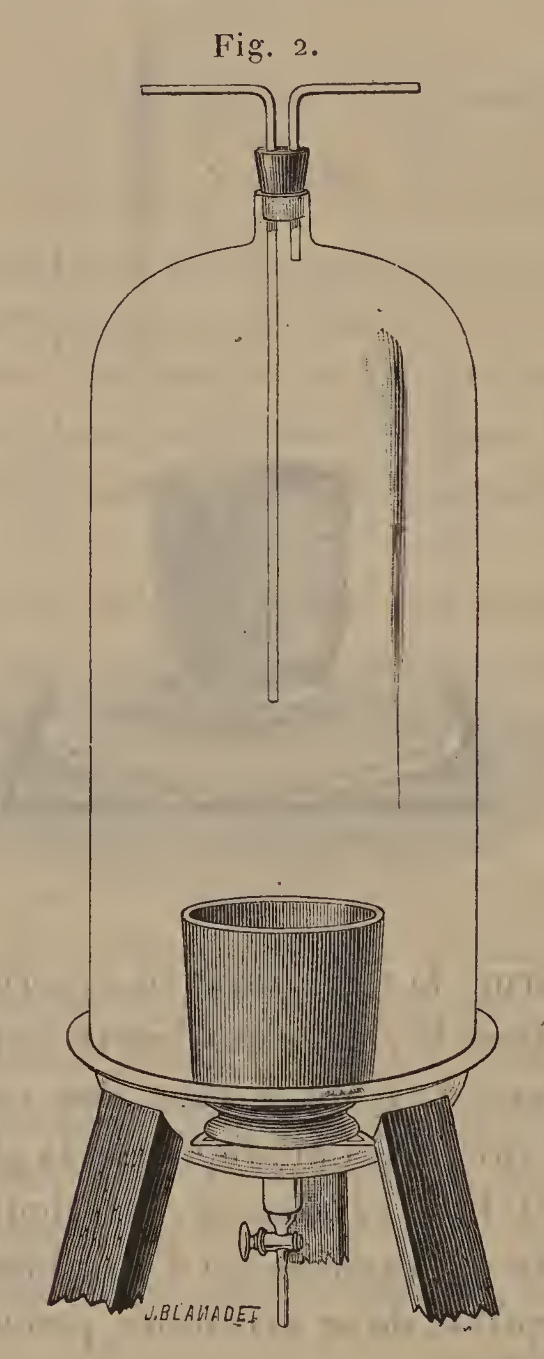


Le pot renferme la terre mise en expérience. Quand il est ajusté, on pose la cloche au-dessus, après avoir enduit le bord inférieur de celle-ci avec une couche légère de vaseline ou de suif. On l'applique sur la plaque de verre; on complète et l'on régularise extérieurement avec le doigt la couche de vaseline, et l'on obtient une clôture parfaite, susceptible de se maintenir pendant toute la durée de l'expérience.

Dans le cours de certaines expériences, particulièrement si l'on opère avec une terre trop humide, ou bien avec des

plantes susceptibles d'être arrosées par la tubulure d'en haut, il arrive que l'eau du pot s'évapore en partie et vient se condenser en ruisselant sur les parois. L'eau qui descend ainsi sur le plateau de verre est exposée ensuite à suinter à l'extérieur à travers la couche de vaseline. Si cet accident a lieu, on enlève l'eau extravasée, à l'aide d'un papier buvard, sans soulever la cloche, et l'on rétablit avec soin la continuité de la couche de suif ou de vaseline formant

Fig. 2.



clôture. Pour me mettre à l'abri de cet accident, j'ai depuis fait construire une coupe de verre à larges bords rodés, sur laquelle on ajuste la cloche (*fig.* 2). Cette coupe rem-

place la plaque de verre horizontale; elle permet d'arroser la plante, ce que l'on exécute à l'aide d'un pulvérisateur, ajusté sur la tubulure d'en haut. L'excès d'eau ainsi projetée, en même temps que l'eau évaporée et condensée sur les parois, se rassemble dans la coupe inférieure; on enlève à mesure et l'on recueille ces eaux d'évaporation à l'aide d'un robinet central.

En général, cette disposition est inutile avec la terre nue, qui ne donne pas lieu à une évaporation aussi active que les végétaux; dans ce cas, la clôture due à la vaseline demeure parfaite et ininterrompue.

Parfois cependant, il arrive que quelques petites graines demeurées en terre, à l'insu de l'expérimentateur, donnent lieu, au bout d'un certain temps, à l'apparition de plantules : dans ce cas, on soulève un instant la cloche, on arrache ces plantules et on les rejette. Le poids d'azote ainsi perdu est insignifiant. On peut d'ailleurs en tenir compte.

Entrons maintenant dans le détail de l'expérience du pot n° 53.

Le 11 mai 1888, on a disposé un pot au sein d'une cloche, après y avoir placé $2^{kg},145$ de la terre de l'enclos, renfermant :

Terre sèche..............	$1^{kg},950$
Eau (dix centièmes en plus).	$0^{kg},195$

Cette terre contenait, par kilogramme sec : $0^{gr},974$ d'azote, soit, pour le pot entier :

Azote combiné...........	$1^{gr},8998$

Il existait d'ailleurs dans la terre de ce pot :

Azote nitrique...........	$0^{gr},0122$

Enfin, la terre du pot contenait par kilogramme :

Carbone organique.........	$19^{gr},8$

c'est-à-dire environ 45^{gr} de matière organique proprement dite : l'azote formant à peu près les 2 centièmes de cette matière.

Le 3 juillet 1888, on a mis fin à l'expérience.

La terre a donné alors, par kilogramme sec, en azote :

	gr
1re analyse.................	1,0610
2e analyse..................	1,0579
Moyenne.........	$1^{gr},0599$

ce qui fait, pour $1^{kg},950$:

Azote combiné............. $2^{gr},0629$

On a trouvé d'ailleurs, à ce moment, pour la terre totale :

Azote nitrique .... $0^{gr},0391$

En définitive, il y a eu un gain d'azote combiné dans cette terre :

$$2,0629 - 1,8998 = 0^{gr},1631,$$

soit 8,6 centièmes de l'azote initial.

Ils ont été gagnés en deux mois (ou plus exactement en sept semaines) par la terre nue, dans une cloche où les traces de composés azotés contenus dans l'air ne sauraient intervenir. Ils proviennent donc de l'azote libre. Ce gain, rapporté à la surface réelle du pot mis en expérience, donnerait un gain proportionnel de 87^{kg} par hectare en deux mois, soit près de 260^{kg} pour six mois, période de l'année pendant laquelle s'exerce la végétation, et pour une épaisseur de terre de 18^{cm} environ. Si on la rapportait par le calcul à une épaisseur de 45^{cm}, comme dans mes expériences précédentes faites dans de grands pots renfermant 50^{kg} de terre (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 80), on arriverait à des fixations annuelles de 650^{kg}. Je donne ces chiffres à titre de renseignement; mais les conditions de la culture en pots sont trop spéciales pour

qu'il soit licite de les appliquer à de vastes étendues d'un sol naturel, bien qu'elles puissent s'y trouver réalisées çà et là.

Quoi qu'il en soit, ces résultats confirment les faits observés dans mes expériences précédentes, sur des sables argileux contenus dans de grands flacons fermés à l'émeri (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 55).

On remarquera que la nitrification a eu lieu dans la terre mise en expérience, mais faiblement; car la dose de l'azote nitrique a monté de 0gr,0122 à 0gr,0391 par kilogramme. Cette dose ne représente qu'une fraction excessivement faible de l'azote fixé. Elle atteste pourtant que la terre s'est trouvée dans des conditions oxydantes, peu prononcées d'ailleurs, au cours de l'expérience. Cette remarque est conforme aux faits que j'avais observés précédemment [1]. Quand la terre se trouve au contraire dans des conditions réductrices, elle ne paraît pas fixer d'azote; mais elle tendrait plutôt à en perdre. De même, elle n'en fixe pas quand elle nitrifie énergiquement, c'est-à-dire quand elle s'oxyde avec trop d'activité. Une oxydation trop active semble détruire la vitalité des microbes fixateurs d'azote; aussi bien que le fait pareillement une tendance à la réduction, favorable aux microbes des fermentations ammoniacales, putrides, hydrogénantes, etc. La vitalité des agents fixateurs d'azote semble surtout se développer avec le concours d'un milieu où s'exercent des actions oxydantes lentes.

II. — *Pot n° 70. Sous cloche. Terre de la terrasse.*

Mêmes dispositions, sauf que le pot était plus petit.

État initial. — Le 12 mai 1888, on y a placé 1kg,034 de terre, c'est-à-dire :

---

[1] *Annales de Chimie,* 6e série, t. XIV, p. 483, 484.

	kg
Terre sèche (à 110°).........	0,940
Eau.........................	0,094
	1,034

Cette terre contenait, pour 1^{kg} sec,

Azote........................ $1^{gr},655$

c'est-à-dire dans le pot :

Azote combiné............. $1^{gr},5557$

On a trouvé à ce moment, dans un poids de terre égal à celui du pot :

Azote nitrique.............. $0^{gr},0204$

Cette terre renfermait par kilogramme :

Carbone organique........... $22^{gr},3$

c'est-à-dire environ 50^{gr} de matière organique : l'azote en constituant les 3 centièmes à peu près.

État final. — Le 29 juin 1888, au bout de 48 jours, on a mis fin à l'expérience.

On a trouvé pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	gr
	1,7078
	1,6615
	1,7078
	1,6886
Moyenne............	$1^{gr},6914$

ce qui fait, pour la totalité de la terre, dans le pot :

Azote combiné.............. $1^{gr},5899$

On a trouvé d'ailleurs, à ce moment :

Azote nitrique............. $0^{gr},0340$

La nitrification a donc eu lieu, mais faiblement, l'azote nitrique ayant crû de 0,0204 à 0,0340 ; ce qui est conforme à l'observation du pot précédent.

En ce qui concerne l'azote combiné, il y a un gain égal à 1,5899 — 1,5557 = 0^{gr},0342, c'est-à-dire 2,2 centièmes : dose faible, qui représente seulement le quart du gain précédent. Mais il convient de remarquer que la terre mise en expérience renfermait 1^{gr},655 d'azote au kilogramme, dose voisine des limites auxquelles les terres de ce genre cessent d'absorber l'azote, d'après mes expériences antérieures (1).

Au delà de ce terme, il y a arrêt; et si la terre devient notablement plus riche par quelque circonstance, telle que l'influence de la végétation et le mélange des détritus et exsudations organiques, ou des engrais azotés, cette terre tend au contraire à partir de ce moment à perdre de l'azote, ainsi que je l'ai expliqué précédemment. Cependant, dans le cas actuel et pour la richesse initiale définie plus haut, la terre avait encore gagné, en six semaines, une dose d'azote fort appréciable.

III. — *Pot n° 36. Sous cloche. Terre du parc.*

Mêmes dispositions.

État initial. — Le 11 mai 1888, on a disposé dans un pot 2^{kg},071 de cette terre, c'est-à-dire :

Terre sèche	1^{kg},883
Eau	0^{kg},188

Elle contenait, par kilogramme sec, 1^{gr},744 d'azote, soit pour la totalité du pot :

Azote combiné	3^{gr},2847

Elle contenait d'ailleurs

Azote nitrique	0^{gr},0316

(1) Ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 487 à 490.

Cette terre contenait également par kilogramme

Carbone organique........... $43^{gr},5$

c'est-à-dire 90^{gr} à 95^{gr} environ de matière organique. L'azote en formait à peu près les 2 centièmes.

Le 2 juin, on a ouvert la cloche, pour arracher quelques plantules, qui ont été rejetées.

État final. — Le 3 juillet, on a mis fin à l'expérience : une légère efflorescence blanche se manifestait par places, à la surface de la terre.

On a trouvé, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	gr 1,8120
	1,8275
Moyenne	$1^{gr},8298$

c'est-à-dire, pour le contenu du pot :

Azote combiné............. $3^{gr},4264$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique............. $0^{gr},0760$

La nitrification a été un peu plus active que dans les deux autres pots, la dose d'azote nitrique ayant passé de $0^{gr},0316$ à $0^{gr},0760$. Cependant, cet accroissement, en définitive, est minime; il donne lieu aux mêmes remarques que ci-dessus.

Venons à l'azote combiné.

Ici encore, il y a eu gain, soit

$$3,4264 - 3,2847 = 0^{gr},1417,$$

c'est-à-dire 4,3 centièmes ; dose plus sensible que dans l'expérience du pot n° 70, mais moindre qu'avec le premier pot n° 53. Il y a donc eu gain dans tous les cas.

En définitive, les trois expériences faites sous cloche, avec trois terres végétales différentes, prises à l'état nu, ont

toutes donné lieu à une fixation d'azote sur ces terres ; cette fixation étant surtout marquée avec la terre la plus pauvre en azote. Ces terres étaient d'ailleurs, j'insiste sur ce point, des terres naturelles, n'ayant subi aucune manipulation chimique, telle que : calcination, chauffage à 110° ou même à 40°, oxydation prolongée dans un milieu humide, fermentations ou pourrissage, mélange avec des terreaux ou tous autres ingrédients, etc. ; ni même des manipulations physiques trop énergiques, telles que : broyage prolongé en présence de l'eau, ou à sec, jusqu'à réduction en poudre impalpable, action prolongée d'une lumière vive, etc. Les microbes qu'elles renfermaient ont pu dès lors continuer à vivre et à se développer, les conditions de leur vitalité ayant été respectées.

Observons enfin que la fixation de l'azote, constatée dans les expériences précédentes, est due nécessairement à l'azote libre, attendu que l'on a opéré en vase clos, dans des conditions où l'azote combiné de l'atmosphère (ammoniaque, acide nitrique, poussières, etc.) ne saurait exercer une influence appréciable.

Arrivons maintenant aux expériences faites à l'air libre. Elles sont d'autant plus significatives qu'elles ont donné lieu, comme il va être dit, à des fixations d'azote tout au plus égales, sinon moindres que les précédentes, c'est-à-dire que les fixations observées en vases clos

B. — A L'AIR LIBRE, SOUS ABRI TRANSPARENT.

IV. — *Pot n° 39. Sous abri transparent. Terre de l'enclos.*

Le pot a été placé dans une assiette, sur une table haute de 1m, disposée elle-même sous un petit toit vitré, porté sur quatre pieds à 2m du sol ; les quatre côtés verticaux étaient absolument libres, de façon à permettre la circulation de l'air sans aucun obstacle. Les pots étaient

protégés par le toit contre la pluie, à moins que celle-ci ne fût projetée très obliquement, ce qui n'arrivait guère. Le tout était disposé dans une prairie, dans un léger pli de terrain. Le toit protégeait les pots, non seulement contre la pluie, mais aussi contre la radiation du soleil direct; du moins aux heures où le soleil se rapprochait du zénith, vers le milieu de la journée.

Voici les données observées dans ces conditions.

État initial. — Le 11 mai 1888, on a disposé dans ce pot $2^{kg},145$ de la terre de l'enclos, c'est-à-dire :

	kg
Terre sèche (110°)........	1,950
Eau.....................	0,195
	$2^{kg},145$

Elle contenait, par kilogramme sec, $0^{gr},9743$ d'azote; c'est-à-dire, pour la totalité de la terre du pot :

Azote combiné......... $1^{gr},8998$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique......... $0^{gr},0122$

Il y avait environ 45^{gr} de matière organique par kilogramme.

On a arrosé cette terre les jours secs, chaque fois avec 100^{cc} d'eau distillée : les arrosages ont apporté en tout, d'après dosages séparés opérés sur l'eau employée aux arrosages, pendant deux mois et demi :

Azote ammoniacal ..... $0^{gr},0015$

On a pris soin d'empêcher tout développement de végétation, en arrachant à mesure les quelques plantules qui se sont manifestées.

État final. — Le 27 juillet, on a mis fin à l'expérience, qui avait duré dix semaines. La terre a donné alors, pour 1^{kg} sec :

	$1^{gr},0431$
	$1,0585$
Moyenne.....	$1^{gr},0508$

c'est-à-dire pour le contenu du pot :

Azote combiné......... $2^{gr},0490$

On a trouvé d'ailleurs :

Azote nitrique......... $0^{gr},0220$

L'azote nitrique a varié seulement de $0^{gr},0122$ à $0^{gr},0220$; c'est-à-dire qu'il s'est accru, mais faiblement ; précisément comme en vase clos ($0^{gr},0122$ à $0^{gr},0390$). L'atmosphère n'en a donc pas apporté à dose sensible, sous forme de gaz ou de poussières.

En ce qui concerne l'azote total, le gain brut était :

$2^{gr},0490 - 1^{gr},8998 =$	$0^{gr},1402$
Si l'on retranche l'azote de l'eau d'arrosage...	$0,0015$
Il reste un gain réel de.........	$0^{gr},1387$

c'est-à-dire 7,3 centièmes.

Ce gain est du même ordre de grandeur que celui observé (8,6 centièmes) avec la même terre, maintenue en vase clos, pendant le même espace de temps et la même saison. Il est même un peu moindre : ce qui montre bien que le gain d'azote observé sur la terre nue, — avec cette nature de terre du moins, — n'est pas attribuable à l'absorption de l'ammoniaque, ou de tout autre composé azoté apporté par l'atmosphère (*voir* p. 455 et 487).

Je rappellerai, d'ailleurs, que cette terre renferme une dose notable de carbonates, dose équivalente à $23^{gr},06$ d'acide carbonique, c'est-à-dire à $52^{gr},3$ de carbonate de chaux. En présence de ce carbonate de chaux, les sels ammoniacaux, si la terre en contenait, seraient décomposés

et ils tendraient à exhaler leur ammoniaque dans l'atmosphère, plutôt qu'à en laisser absorber par la terre ([1]).

V. — *Pot n° 56. Sous abri transparent. Terre de la terrasse.*

Ce pot a été placé à côté du précédent, sur la même table.

État initial. — Le 12 mai, on y a introduit $1^{kg},999$ de terre contenant :

Terre sèche	$1^{kg},817$
Eau	$0,182$
	$1^{gr},999$

Elle renfermait par kilogramme sec : $1^{gr},6551$ d'azote; c'est-à-dire pour le pot entier :

Azote combiné	$3^{gr},1132$

On a trouvé d'ailleurs

Azote nitrique	$0^{gr},0410$

Il y avait environ 50^{gr} de matière organique, pour 1^{kg} de cette terre (supposée sèche).

Elle a été arrosée exactement comme la précédente, avec les mêmes quantités de la même eau distillée, renfermant en totalité :

Azote ammoniacal	$0^{gr},0015$

Tout développement de végétation a été empêché, ou supprimé dès son début.

On a mis fin à l'expérience le 30 juillet; elle avait duré 79 jours.

État final. — La terre a donné alors, pour 1^{kg} sec, en azote :

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 375.

	gr 1,7510
	1,7510
Moyenne....	1gr,7510

c'est-à-dire pour le pot entier :

Azote 3gr,2936

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique 0gr,0481

L'azote nitrique a très peu varié, quoiqu'il se soit légèrement accru : soit depuis 0gr,0410 jusqu'à 0gr,0481.

En azote total, le gain était, en définitive :

$$3,2936 - 3,1132 - 0,0015 = 0^{gr},1789,$$

c'est-à-dire 5,8 centièmes.

Ce gain est supérieur à celui qui a été observé en vase clos avec la même terre (2,2 centièmes); mais inférieur à celui de la terre de l'enclos observée sous cloche (8,6 centièmes), ou à l'air libre (7,3 centièmes); en tous cas, ces gains sont du même ordre.

VI. — *Pot n° 22. Sous abri transparent. Terre du parc.*

Ce pot a été placé à côté des deux précédents.

État initial. — Le 11 mai, on y a introduit 2kg,071 de terre, contenant :

	kg
Terre sèche..............	1,883
Eau....................	0,188
	2,071

Elle renfermait par kilogramme sec : 1gr,7444 d'azote; c'est-à-dire pour le pot entier :

Azote combiné......... 3gr,2847

On a trouvé d'ailleurs :

Azote nitrique......... $0^{gr},0326$

Il y avait environ 90^{gr} de matière organique par kilogramme.

On a opéré comme avec les deux pots précédents, et l'on a arrosé de même avec de l'eau distillée, contenant $0^{gr},0015$ d'azote ammoniacal.

Le 25 juillet, on a arrêté l'expérience.

État final. — La terre a donné alors, pour 1^{kg} sec, en azote :

	$\overset{gr}{1},8434$
	$1,8588$
Moyenne...	$1^{gr},8511$

Ce qui fait pour le pot entier :

Azote combiné......... $3^{gr},4856$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique......... $0^{gr},0448$

Il y a donc eu légère nitrification.

Le gain en azote combiné est le suivant :

$$3,4856 - 3,2847 - 0,0015 = 0^{gr},1994,$$

c'est-à-dire 6,1 centièmes.

Ce chiffre ne s'écarte guère de celui qui a été observé sous cloche, avec la même terre (4,2 centièmes). Il diffère également peu des nombres observés avec la terre de l'enclos soit en vase clos (8,6 centièmes), soit à l'air libre (7,3 centièmes). On peut remarquer ici que les fixations d'azote semblent s'effectuer un peu mieux avec la terre du parc qu'avec la terre de la terrasse, bien que ces deux terres aient à peu près la même richesse initiale en azote (1,655 et 1,744). Mais il convient d'observer que la terre du parc, qui fixe un peu mieux l'azote, est beaucoup plus

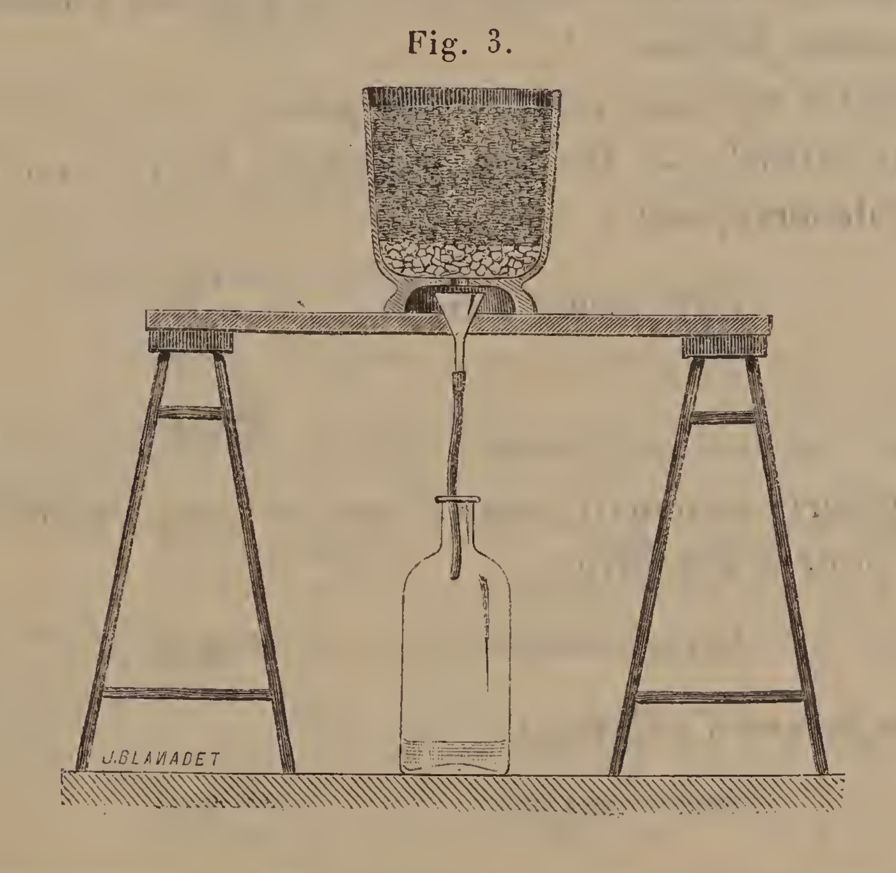
riche en matière organique (90^{gr} environ) que la terre de la terrasse (50^{gr} environ). Ceci pourrait correspondre à une vitalité supérieure, ou à un nombre plus grand des microbes, dans la première de ces terres.

C. — A L'AIR LIBRE, SANS ABRI.

VII. — *Pot n° 46. Sans abri. Terre de l'enclos.*

Ce pot a été placé sur une table, disposée en plein air, à côté du petit toit vitré qui abritait les pots de la série précédente (*fig.* 3). Il était, par conséquent, exposé à

Fig. 3.



l'action directe du soleil et de la pluie. Pour récolter les eaux excédantes, résultant des pluies surabondantes, on a pris soin de disposer le trou central de la paroi inférieure du pot au-dessus d'un petit entonnoir, dont le bec traversait un trou foré dans la planche de la table. Au-dessous, un flacon recueillait les eaux de drainage, qui avaient traversé la terre du pot, en entraînant les azotates et autres substances solubles. Après chaque forte pluie,

on recueillait ces eaux, s'il y avait lieu. Si la proportion en était minime, on les reversait sur la terre du pot, comme arrosage. Si elles étaient très abondantes, on les mettait à part et l'on y dosait les nitrates : ce qui n'est arrivé qu'une seule fois, à la suite d'un violent orage.

Pendant les périodes de sécheresse, on prenait soin d'arroser le pot disposé en plein air, avec de l'eau distillée, simultanément avec les pots placés sous abri; on employait 100^{cc} d'eau chaque fois. L'ammoniaque de l'eau d'arrosage a été dosée, comme précédemment.

On a d'ailleurs récolté l'eau de pluie dans un udomètre juxtaposé, de surface connue, et l'on y a dosé l'azote sous ses diverses formes.

Voici les résultats relatifs à ce pot.

État initial. — On y a introduit, le 11 mai 1888, 2145^{gr} de terre, soit :

	kg
Terre sèche (à 110°)......	1,950
Eau......................	0,195
	2^{kg},145

Cette terre contenait, pour 1^{kg} sec : 0^{gr},974 d'azote, c'est-à-dire pour le pot entier :

Azote combiné......... 1^{gr},8998

On a trouvé d'ailleurs :

Azote nitrique......... 0^{gr},0122

Matière organique, environ 45^{gr} par kilogramme.

On a pris soin d'empêcher tout développement de végétation, pendant le cours de l'expérience.

L'eau d'arrosage employée contenait :

Azote................. 0^{gr},0015

L'eau de pluie tombée sur la surface du pot renfermait :

Azote combiné (ammoniacal, nitrique, organique)... 0^{gr},0108

L'azote fourni au système s'élevait donc, en tout, à :

Azote initial	$1^{gr},8998$
Eau d'arrosage.	0,0015
Eau de pluie............	0,0108
	$1^{gr},9121$

Le 27 juillet, on a mis fin à l'expérience.

État final. — La terre a donné alors, pour 1^{kg} :

Azote	$1^{gr},0589$
	1,0536
Moyenne...........	$1^{gr},0562$

ce qui fait pour le pot total :

Azote combiné .... $2^{gr},0595$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique......... $0^{gr},0075$

A la fin de juin, on avait récolté une eau de drainage contenant :

Azote nitrique .... $0^{gr},0197$

L'azote total à la fin est donc $2^{gr},0792$, et l'azote nitrique total, $0^{gr},0272$.

Le gain en azote combiné est dès lors

$$2,0792 - 1,9121 = 0^{gr},1671,$$

c'est-à-dire 8,8 centièmes.

C'est très sensiblement le même chiffre que le gain observé sous cloche avec la même terre (8,6 centièmes). On voit que les apports atmosphériques influent peu sur l'enrichissement de cette terre en azote. On remarquera en effet que les apports dus à la pluie et à l'arrosage s'élèvent seulement à $0^{gr},0123$, c'est-à-dire à 6 millièmes seulement, soit $\frac{1}{14}$ du gain réel.

Remarquons encore que le drainage seul a enlevé à la terre, en un seul jour, $0^{gr},0197$ d'azote nitrique, c'est-à-dire une dose supérieure aux apports dus à la pluie pendant la saison entière. Quant aux apports attribuables à l'ammoniaque atmosphérique gazeuse, ils demeurent hypothétiques; car il est inutile de les invoquer pour rendre compte des phénomènes, le gain sous cloche étant le même qu'à l'air libre (p. 455 et 467).

Enfin, la nitrification de la terre a été faible, aussi bien à l'air libre que sous cloche; car l'azote nitrique s'est élevé seulement de $0^{gr},0122$ à $0^{gr},0272$, et la majeure partie de cet accroissement de l'azote des nitrates a été entraînée par les eaux de drainage, conformément à ce que j'ai eu occasion d'exposer précédemment (ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 491).

On voit combien est instructive la discussion détaillée de ces résultats.

Avant d'aller plus loin, donnons le Tableau des analyses de l'eau de pluie en 1888, Tableau d'après lequel certaines corrections signalées ci-dessus ont été exécutées.

Surface de l'udomètre .... 706^{cq}

Dates.	Quantité d'eau recueillie.	Az H³ calculé en Az.	Az O⁵ calculé en azote.
	cc	gr	
16 mai	500	0,0003	(¹)
19	1350	0,0005	(¹)
29	265	0,0025	(¹)
9 juin	300 env.	perdus par accident.	
14	1035	0,0058	(¹)
21	550	0,0096	(¹)
24 (violent orage)..	4330	0,0047	$0^{gr},0011$
25-30	965	0,0006	(¹)
1er-6 juillet	1505	0,0006	(¹)

(¹) Les liqueurs ayant servi à l'extraction de l'ammoniaque, par ébul-

Dates.	Quantité d'eau recueillie.	Az H³ calculé en Az.	Az O⁵ calculé en azote.
	cc	gr	
7-8 juillet........	500	0,0008	(1)
23................	1025	0,0003	(2)
30 juillet-1er août..	1300	0,0061	(2)
6 août...........	650	0,0017	(2)
18................	1540	0,0018	(2)
27................	1350	0,0007	(2)
8 septembre......	200	0,0001	(3)
25................	1560	0,0020	(3)
29 sept. au 2 oct..	960	0,00017	(3)
2 oct. au 16 oct...	605	0,00045	(3)

Azote ammoniacal total.............. 0gr,03872
Azote nitrique total................. 0gr,00251

L'azote combiné, fourni par l'eau de pluie, était donc égal à 0gr,0423, pour une surface de 706cq, et en négligeant l'azote organique, lequel pourrait être évalué à 0gr,003 environ. Cela fait pour une surface de 282cq : 0gr,0165 pour la durée totale de la récolte de ces eaux de pluie. Mais cette période ne s'applique pas à tous nos pots, la plupart de ceux-ci n'ayant été exposés à la pluie que pendant une durée moindre et diverse pour chacun d'eux. En outre, la surface horizontale des pots a été différente, suivant la dose de terre qu'ils renfermaient. Les corrections qui vont suivre ont donc dû être faites pour la période réelle de la culture de chaque pot et pour sa surface horizontale réelle.

---

lition avec la magnésie, ont été mises à part et réunies. Elles ont fourni en tout : 0gr,0008 d'azote nitrique.

(2) Même observation pour cette nouvelle série, qui a fourni : 0gr,00024 azote nitrique.

(3) Même observation : azote nitrique, 0gr,00037.

VIII. — *Pot n° 63. Sans abri. Terre de la terrasse.*

Mêmes dispositions que pour le pot n° 46, à côté duquel le pot n° 63 a été placé.

État initial. — Le 12 mai, on y a introduit $1^{kg},999$ de terre, renfermant :

Terre sèche.............	kg 1,817
Eau......................	0,182
	$1^{kg},999$

Cette terre contenait, pour 1^{kg} : $1^{gr},655$ d'azote, soit pour la totalité du pot :

Azote combiné.......... $3^{gr},1132$

On a trouvé d'ailleurs :

Azote nitrique............ $0^{gr},0410$

La terre contenait : matière organique, 50^{gr} environ par kilogramme.

Elle a reçu, pendant le cours de l'expérience, de l'eau de pluie, contenant :

Azote................. $0^{gr},0108$

et de l'eau d'arrosage, contenant :

Azote................. $0^{gr},0015$

Ce qui fait pour l'azote total fourni au système :

Azote................. $3^{gr},1255$

État final. — Le 30 juillet, on a mis fin à l'expérience. La terre renfermait alors en azote, pour 1^{kg} (sec), d'après analyses :

Azote..................	gr 1,8194
»	1,8042
Moyenne...........	$1^{gr},8118$

Ce qui fait pour le pot entier :

Azote combiné......... $3^{gr},4079$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique......... $0^{gr},0059$

Les eaux de drainage, obtenues à la suite des pluies, ont été reversées à mesure sur le pot, dans cette expérience.

Le gain en azote combiné est

$$3,4079 - 3,1132 - 0,0123 = 0^{gr},2824,$$

c'est-à-dire 9,1 centièmes.

Ce chiffre surpasse de moitié le chiffre observé sous abri avec la même terre (5,8 centièmes). Il est sensiblement le même que pour la terre de l'enclos, soit à l'air libre, soit sous cloche (8,6 centièmes). On en a déduit d'ailleurs la très petite fraction attribuable aux apports de la pluie et de l'arrosage ($0^{gr},0123$). L'ammoniaque gazeuse de l'atmosphère ne peut guère être invoquée ici, le gain étant le même à l'air libre que sous cloche.

Quant à la nitrification, il semble qu'elle n'a pas eu lieu, l'azote nitrique ayant baissé dans cette terre, sans en disparaître cependant tout à fait : ce qui montre que le milieu n'était pas absolument réducteur. En réalité, il y a eu là un effet de compensation, attendu que les eaux de drainage, riches en nitrates, ont été reversées à mesure sur cette terre : les nitrates qui se trouvaient contenus dans ces eaux ont dû être retransformés en matières azotées dans le sol, ainsi que j'ai eu occasion de l'observer dans d'autres circonstances [1].

IX. — *Pot n° 29. Sans abri. Terre du parc.*

Mêmes dispositions que pour les deux pots précédents.

État initial. — Le 11 mai, on a introduit dans ce pot $2^{kg},001$ de terre, contenant :

---

(1) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 638.

Terre sèche	1,817
Eau	0,184
	$2^{kg},001$

Cette terre renfermait, pour 1^{kg} sec : $1^{gr},744$ d'azote; soit pour le pot entier :

Azote combiné.......... $3^{gr},2847$

On a trouvé d'ailleurs

Azote nitrique........... $0^{gr},0326$

La matière organique par kilogramme était de 90^{gr} environ.

Le pot a reçu de l'eau d'arrosage, renfermant :

Azote ammoniacal......... $0^{gr},0015$

et de l'eau de pluie, renfermant :

Azote combiné (ammoniacal, nitrique, etc.)	0,0108
	$0^{gr},0123$

ce qui fait pour l'azote total combiné, fourni au système : $3^{gr},297$.

Toute végétation commençante et accidentelle a été supprimée aussitôt.

Les eaux de drainage ont été reversées à mesure sur le pot.

État final. — Le 25 juillet, on a mis fin à l'expérience. La terre contenait alors, pour 1^{kg} (sec), d'après analyses :

Azote	gr 1,7481
»	1,8105
Moyenne	$1^{gr},7793$

soit pour la totalité du pot :

Azote combiné.......... $3^{gr},3514$

On a trouvé d'autre part :

Azote nitrique........... $0^{gr},0117$

Le gain en azote est, d'après ces nombres,

$$3,3514 - 3,2970 = 0^{gr},0544,$$

c'est-à-dire 1,7 centième. C'est le plus faible des nombres observés. Cependant, il y a toujours gain, quoique moindre que le gain observé sous cloche (4,3 centièmes) et sous abri (6,1 centièmes) avec la même terre.

Ceci montre qu'il est difficile de mettre une même terre dans des conditions absolument semblables. On ne dispose en effet, dans ces essais, que des conditions extérieures; quant aux évolutions intérieures d'êtres vivants, microbes et ferments, qui peuvent se développer au sein d'une terre, qu'ils soient préexistants ou bien apportés par la pluie ou par les poussières de l'air, il n'est pas possible, dans l'état présent de nos connaissances, d'en garantir l'identité. C'est ce que montrent également les observations relatives aux nitrates, dont la dose a sensiblement diminué dans la terre présente. Mais les conclusions générales ne sont pas atteintes par ces remarques.

X. — *Expériences relatives à l'action des tubercules des racines de Légumineuses sur la terre nue.*

Donnons maintenant les expériences faites avec les tubercules des racines de lupin, en vue de tenter d'ensemencer la terre de microbes avec le contenu de ces tubercules. On sait, en effet, que l'on a reconnu dans ces derniers temps que les racines de certaines Légumineuses, telles que le lupin, le trèfle, la vesce, etc., tendent à se couvrir par places de tubercules d'un aspect particulier, surtout lorsque la végétation de la plante est en pleine activité; les études de MM. Hellriegel et Willfarth, en Allemagne [1], puis

[1] *Voir* le résumé de ces études dans les *Annales agronomiques*,

celles de M. Bréal [1], au Muséum de Paris, ont montré que ces tubercules jouent un rôle essentiel dans la fixation de l'azote effectuée avec le concours des Légumineuses.

Je me suis demandé si les bactéries ou autres microbes qu'ils renferment n'auraient pas la propriété d'accélérer la fixation de l'azote par le sol; à supposer que ces microbes fussent différents de ceux que renferme déjà le sol naturel, ce qui n'est pas établi. Voici les expériences exécutées dans cette direction.

État initial. — On a pris, le 23 juin 1888, 143 tubercules, provenant des racines de 12 pieds de lupin, vigoureux et développés en pleine terre; on les a broyés à froid avec 50^{cc} d'eau; on a passé le produit à travers un linge, pour séparer les parties les plus grossières. 20^{cc} du liquide trouble ainsi obtenu ont été évaporés à sec rapidement, au bain-marie, et l'on a dosé dans le produit l'azote par la chaux sodée. Ce qui a fourni

$$\text{Azote} = 0^{gr},0048.$$

Cela fait, on a pris 12 échantillons de terre, préparés comme il va être dit: on a prélevé un poids de chaque échantillon contenant 100^{gr} de terre supposée sèche, et un poids d'eau compris entre 7^{gr} et 10^{gr}. On a introduit chacune de ces matières dans un flacon de 1^{lit}, bouché à l'émeri; les unes ont été abandonnées sans aucune addition; dans les autres, on y a versé 3^{cc} à 4^{cc} (selon les cas) de l'infusion précédente, dose qui renfermait $0^{gr},0007$ à $0^{gr},00096$ d'azote. On rebouche aussitôt le flacon, avec un bouchon légèrement enduit de vaseline, afin d'assurer une clôture hermétique; puis on agite vivement pour bien mélanger.

État final. — Le 3 octobre 1888, c'est-à-dire un peu

---

t. XII, p. 521; t. XIII, p. 330; t. XIV, p. 231, et surtout leur exposé complet dans les *Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Graminien und Leguminosen.* Berlin; novembre 1888.

[1] *Annales agronomiques*, t. XIV, p. 481.

plus de trois mois après, on a dosé de nouveau l'azote dans ces terres.

Dans presque tous les flacons, s'était développée une légère moisissure verte : circonstance non prévue et qui, d'après nos études antérieures, est nuisible à la fixation de l'azote ; sans doute à cause de quelque antagonisme entre ces moisissures et les microbes fixateurs d'azote. Quoi qu'il en soit, voici les nombres obtenus.

I. — *Terre de l'enclos, préalablement lavée de façon à la débarrasser de nitrates.*

Elle contenait 7 centièmes d'eau.

État initial. — Elle renfermait alors, dans cet état, pour 1^{kg} sec : Azote = $0^{gr},9620$.

1er *flacon. — Terre sans autre traitement ni addition.*

État final. — Pour 1^{kg} de terre sèche :

	Azote.
	gr
	1,0281
	1,0131
Moyenne.....	$1^{gr},0206$

Gain en trois mois............ 6,1 centièmes

Ce gain est réel et fort supérieur aux limites d'erreur.

2e *flacon. — La même terre, portée à 110° au préalable, puis additionnée de 7 centièmes d'eau.*

État final :

	Azote.
	gr
	0,9726
	0,9726
Moyenne.....	$0^{gr},9726$

Gain, $0^{gr},0106$, soit............... 1 centième

c'est-à-dire gain sensiblement nul; car il est compris dans les limites d'erreur des analyses : c'est en effet ce qui devait arriver avec une terre stérilisée.

3e *flacon. — La même terre, non chauffée et contenant 7 centièmes d'eau.* 100^{gr} *ont été additionnés avec* 4^{cc} *de l'infusion des tubercules.*

État final. — Pour 1 kilogramme :

	Azote.
	gr
	1,0576
	1,0526
Moyenne.....	1^{gr},0551

Gain : 0^{gr},0931.

L'infusion a apporté 0^{gr},00096 par 100^{gr}; soit pour 1 kilogramme : 0^{gr},0096.

Ce qui réduit l'azote gagné par la terre à 0^{gr},0825, soit

Gain en trois mois............ 8,5 centièmes

Ce gain est réel; mais il ne surpasse guère celui qui a été fait par la terre seule, dans le 1er flacon.

4e *flacon. — Même terre, portée à* 110° : 100^{gr} *ont été ensuite additionnés de 7 centièmes d'eau et de* 4^{cc} *de l'infusion des tubercules.*

État final. — Pour 1 kilogramme :

	Azote.
	gr
	0,9548
	0,9598
Moyenne.....	0^{gr},9572

Soit, en retranchant l'azote de l'infusion, 0^{gr},9476; nombre qui ne s'écarte du chiffre initial que de 1,5 centième en moins, c'est-à-dire dans la limite des erreurs.

L'addition de l'infusion des tubercules n'a donc pas res-

titué à la terre stérilisée par son exposition à 110° son aptitude à fixer l'azote.

Pour les deux autres terres, beaucoup plus riches en azote, et dès lors peu aptes à en fixer dans l'état naturel, je me bornerai à donner les chiffres des expériences (chacun est la moyenne de deux dosages).

II. — *Terre de la terrasse, préalablement débarrassée de nitrates par lavages et amenée à contenir* 8 *centièmes d'eau.*

État initial :

1 kilogramme sec renferme... 1^gr^,6449 d'azote

État final. — 1 kilogramme sec renferme :

	Terre naturelle.	La même, additionnée de 40^cc^ (1) d'infusion des tubercules.	La même, stérilisée à 110°.	La même, stérilisée, puis additionnée de 40^cc^ d'infusion des tubercules.
Azote....	1^gr^,584	1^gr^,655	1^gr^,555	1^gr^,614

On voit que cette terre n'a gagné dans aucun cas; elle a même perdu, dans la plupart, une dose sensible d'azote, par suite des fermentations secondaires, dues aux germes préexistants, ou apportés par l'eau, et signalées plus haut.

III. — *Terre du parc, préalablement débarrassée de nitrates par lavages et amenée à contenir* 10 *centièmes d'eau.*

État initial :

1 kilogramme sec renferme... 1^gr^,7146 d'azote

(1) On a employé 100^gr^ de terre, additionnée de 4^cc^ d'infusion, et multiplié les résultats par 10.

État final :

	Terre naturelle.	La même, + 40^{cc} d'infusion des tubercules.	La même, stérilisée à 110°.	La même, stérilisée, + 40^{cc} d'infusion des tubercules.
Azote....	»	$1^{gr},763$	$1^{gr},675$	$1^{gr},749$

Ces résultats sont trop peu accentués pour comporter d'autre conclusion que celle de l'inactivité propre de l'infusion des tubercules.

Le contenu de ces tubercules n'a donc pas agi d'une façon appréciable : soit que les conditions aient été peu favorables, à cause du développement simultané dans la terre d'autres microbes, qui auront étouffé les fixateurs d'azote; soit que les tubercules ne continssent pas de microbes aptes à vivre par eux-mêmes dans le sol; soit enfin que le concours de la vie végétale (symbiose) fut nécessaire à la vie et à l'activité des êtres renfermés dans ces tubercules, en les supposant propres à activer la fixation de l'azote dans le sol en présence des Légumineuses.

XI. — *Observations relatives à l'absorption de l'ammoniaque atmosphérique par les terres non acides.*

Voici enfin quelques expériences, exécutées dans le but de constater si une terre *destituée de toute réaction acide* et contenant quelques centièmes de carbonate de chaux, — ce qui la rend plutôt alcaline, — possède la propriété de fixer en dose notable l'ammoniaque atmosphérique.

On a opéré sur la terre du parc, déposée sous un hangar librement ouvert.

État initial. — Cette terre contenait (p. 440), en mai 1888 :

Pour 1 kilogramme sec :

Azote combiné................	gr 1,744
Azote nitrique.................	0,0168
Carbonate de chaux...........	31,9
Matière organique, environ......	90gr

L'ammoniaque a été dosée d'abord par simple lessivage de la terre avec 2 fois son poids d'eau froide, filtration immédiate et distillation du produit filtré, avec de la magnésie; ce qui a fourni, pour 1 kilogramme de terre supposée sèche :

Azote ammoniacal réel...... 0gr,0008

Ceci se rapporte seulement à l'ammoniaque libre et aux sels ammoniacaux solubles dans l'eau pure que la terre pouvait renfermer; mais il est très douteux que l'ammoniaque totale contenue dans cette terre, à l'état possible de sels tant solubles qu'insolubles, surpasse les doses précédentes (1).

Toutefois, pour me conformer à un usage répandu, mais dont la correction me semble douteuse, j'ai traité cette terre par l'acide chlorhydrique étendu et froid et j'ai dosé l'ammoniaque dans l'extrait ainsi obtenu, en le filtrant et en le distillant sur de la magnésie. Voici les données de ce dosage :

50gr de terre humide (représentant 47gr,07 secs) ont été additionnés avec 450cc d'un liquide obtenu en mélangeant 50cc d'acide chlorhydrique (renfermant 16gr d'acide réel) dans 400cc d'eau : ce qui fait un acide à 3 et demi centièmes environ. Avec trois heures de contact à froid, on a filtré et puis on a lessivé le produit insoluble, c'est-à-dire la terre, avec 200cc d'eau froide, graduellement

(1) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 370 et suivantes. Une terre analogue, mais non identique (malgré la valeur pareille de la dose totale d'azote), a fourni, dans des conditions semblables, pour 1kg :

Azote ammoniacal.......... 0gr,0017

ajoutés. On a réuni toutes les eaux, filtré et distillé sur la magnésie. On a obtenu, pour 1 kilogramme de terre sèche,

Azote ammoniacal (dérivé des amides)... $0^{gr},0110$

Ce chiffre est du même ordre que ceux déjà obtenus en 1887 dans des conditions analogues (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 371). Mais il est, à mon avis, excessif : l'ammoniaque obtenue résultant principalement de la décomposition des composés amidés du sol par l'acide employé. En effet, elle varie, ainsi que nous l'avons établi, M. André et moi, avec la durée du contact, la concentration de l'acide et sa proportion relative [1]. Cependant, tel quel, il nous fournira un nouveau terme de comparaison.

État final. — Le 23 octobre 1888, on a répété les mêmes dosages sur la même terre, exposée à l'air libre, sous un hangar librement ouvert pendant l'intervalle, c'est-à-dire pendant près de six mois. La terre contenait alors, par kilogramme :

Azote.................... $1^{gr},779$

c'est-à-dire que, dans les conditions spéciales où elle se trouvait (*voir* aussi p. 478), elle n'avait pour ainsi dire rien gagné en azote : $0^{gr},035$ ou 2,0 centièmes seulement; différence qui est dans l'ordre des limites d'erreur.

Cette même terre renfermait maintenant :

Azote nitrique.......... $0^{gr},0488$

ce qui accuse une légère nitrification.

A ce moment, on a recherché l'ammoniaque isolable par lavage au moyen de l'eau pure et froide, et l'on a trouvé qu'elle ne surpassait pas $0^{gr},001$; c'est-à-dire qu'elle était insignifiante à la fin de l'expérience, aussi bien qu'à ses débuts.

On a exécuté sur cette même terre un lavage avec l'acide chlorhydrique, étendu et froid, dans des conditions et

(1) *Voir* le Mémoire précité, t. XI, p. 371.

avec des proportions relatives toutes semblables aux précédentes, mais en opérant sur 100^{gr} de terre.

On a obtenu cette fois, en rapportant les résultats à 1^{kg} sec :

Azote ammoniacal (dérivé des amides)..... 0^{gr},0213

Cette dose d'azote ammoniacal est formée en majeure partie par l'attaque des amides du sol sous l'influence de l'acide. En tous cas, elle surpasse seulement de 0^{gr},0103 la dose initiale.

L'ensemble de ces démonstrations montre que l'ammoniaque atmosphérique n'a formé à dose appréciable ni sels ammoniacaux, ni amides facilement altérables, en réagissant sur une terre non acide, exposée à son action pendant la saison d'été de 1888. Cette ammoniaque n'a pu former non plus, par voie indirecte, une dose notable de nitrates; l'accroissement de ceux-ci étant minime. On voit par là combien est restreinte, sinon même douteuse, l'absorption de l'ammoniaque atmosphérique sur une terre ne renfermant pas d'éléments acides à l'état de liberté.

Voici une autre expérience analogue, mais qui a duré dix-huit mois. Elle a été exécutée sur une terre du même ordre, finement tamisée, et broyée jusqu'à la réduire en poudre très fine : ce qui a eu probablement pour effet d'y faire périr les bactéries et autres microbes altérables par contusion et oxydation, sans altérer d'ailleurs la constitution chimique proprement dite de la terre elle-même. Cette terre n'a pas été chauffée; elle a été conservée dans un sous-sol bien éclairé, du 10 décembre 1886 au 23 avril 1888. Au début, elle contenait 15,4 centièmes d'eau; mais on l'avait laissée se dessécher à l'air, avant de la tamiser.

État initial. — En décembre 1886, la terre renfermait pour 1^{kg} sec :

Azote combiné.........	1^{gr},2365
Azote nitrique	0^{gr},017

L'ammoniaque, isolable par lavage à l'eau pure et froide, était insignifiante, comme dans le cas précédent.

État final. — Le 23 avril 1888, cette terre ne contenait plus que 1,9 centième d'eau.

Elle renfermait alors, pour 1^{kg} sec :

Azote	$1^{gr},2436$
Azote nitrique	$0^{gr},044$

L'ammoniaque a été isolée d'abord, en traitant à froid 250^{gr} de cette terre par 3^{lit} d'eau, en filtrant, puis en distillant la liqueur avec de la magnésie. On a trouvé, en rapportant le résultat à 1^{kg} sec :

Azote ammoniacal réel..... $0^{gr},00057$

On a traité, d'autre part, 50^{gr} de cette terre par un mélange, fait préalablement, de 50^{cc} d'acide chlorhydrique concentré (16^{gr} HCl réel) et de 400^{cc} d'eau. Après trois heures de contact à froid, on a filtré, on a lessivé la terre avec 200^{cc} d'eau froide, on a filtré et distillé la liqueur sur de la magnésie ; ce qui a fourni, pour 1^{kg} sec :

Azote ammoniacal (dérivé des amides)..... $0^{gr},0114$.

On voit par là que la terre étudiée n'a fixé d'azote en dose notable sous aucune forme qui soit attribuable à sa composition chimique proprement dite, et bien qu'elle ait été exposée au contact de l'air pendant dix-huit mois. Ceci montre combien est restreinte l'action de l'ammoniaque atmosphérique sur les terres destituées de réactions acides, de l'ordre de celles qui ont été employées dans mes expériences. On voit encore par là que cette action ne peut aucunement être mesurée par la dose d'ammoniaque absorbée par une surface donnée, recouverte d'acide sulfurique étendu et exposée à l'atmosphère. Cette dernière dose, j'insiste sur ce point, n'est en aucune façon la mesure du phénomène, pour les terres non acides du moins ; car l'acide sulfurique absorbe l'ammoniaque sans en restituer

AL DEPARTMENT

jamais aucune fraction, tandis qu'entre la terre normale et l'atmosphère se produisent des échanges incessants d'ammoniaque. La dose même absorbée par l'acide sulfurique étendu, quelque excessive qu'elle soit par rapport à la dose réelle que la terre isolée est susceptible d'absorber, ne suffirait pas pour expliquer les effets observés, ainsi que je l'ai montré ailleurs ([1]). Mais ce mode de supputation n'est pas permis; il ne repose sur aucun fondement solide, comme je viens de l'établir. J'ai déjà signalé à plusieurs reprises des faits nombreux qui conduisent à la même conclusion. Elle résulte encore de ce fait qu'une même terre, celle de l'enclos, par exemple, fixe la même dose d'azote sous une cloche close, où l'ammoniaque atmosphérique ne saurait intervenir qu'à l'air libre, les autres circonstances étant d'ailpareilles (*voir* p. 467).

Dans cette condition, l'azote libre seul peut intervenir.

Ainsi, l'influence de l'azote déjà combiné, que l'atmosphère renferme sous forme de gaz, ou qu'il est susceptible d'apporter sous forme d'eaux pluviales, est minime, au point de vue de la fixation de l'azote sur la terre nue. Dans les conditions ordinaires, elle est plus que compensée par les pertes des nitrates dues au drainage des eaux d'orage, lors des fortes chutes d'eau : j'ai montré ailleurs ([2]) que, pendant une période de temps déterminée, l'azote ainsi entraîné dans les profondeurs, aux dépens de la terre nue, surpasse l'azote combiné qui pourrait être apporté par l'atmosphère.

Si nous revenons à l'objet principal du présent Mémoire, nous pourrons résumer dans le Tableau suivant les fixations d'azote observées sur les trois terres étudiées, dans les conditions de mes expériences.

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 48.

([2]) Ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 492. — *Voir* aussi le présent Volume, p. 473 et 474.

	État initial.				État final.		
	Azote pour 1kg sec.	Pour la totalité de la terre du pot.	Conditions.	Durée de l'expérience.	Gain absolu.	Gain relatif.	Gain par hectare, calculé pour la même durée et la même profondeur (18cm).
Terre de l'enclos....	gr 0,974	gr 1,8998	Sous cloche close.	8 semaines.	gr 0,1631	8,6 centièmes.	87
	d°	d°	A l'air libre, sous abri transparent.	12 »	0,1387	7,3 »	74
	d°	d°	A l'air libre, sans abri.	11 »	0,1671	8,8 »	86 (1)
Terre de la terrasse.	gr 1,655	gr 1,557	Sous cloche.	7 »	0,0342	2,2 »	18
	1,655	3,1132	A l'air libre, sous abri.	13 »	0,1789	5,8 »	95
	1,655	3,1132	» sans abri.	11 »	0,2824	9,1 »	150 (1)
Terre du parc.......	gr 1,744	gr 3,2847	Sous cloche.	7 »	0,1417	4,3 »	78
	d°	d°	A l'air libre, sous abri.	11 »	0,1994	6,1 »	110
	d°	d°	» sans abri.	11 »	0,0544	1,7 »	30 (1)

(1) Les apports dus à la pluie étant déduits.

Dans ces neuf expériences, et avec les trois terres sur lesquelles j'ai opéré, il y a toujours eu gain d'azote. Le gain a été surtout marqué pour la terre la plus pauvre en azote. Il a eu lieu aussi bien, et avec des valeurs très voisines pour cette terre, sous une cloche close, c'est-à-dire à l'abri des vapeurs, poussières et composés azotés disséminés en petite quantité dans l'atmosphère, qu'à l'air libre; aussi bien à l'air libre sous abri que dans un pot exposé sans abri à l'influence des eaux météoriques. Ces faits démontrent que le gain n'est pas dû à des apports d'azote combiné, mais bien à l'azote libre, emprunté à l'atmosphère. Telle est la conclusion à laquelle j'étais déjà parvenu dans les expériences publiées depuis trois ans; elle reçoit par là une confirmation nouvelle et plus étendue.

Cette conclusion me paraît fondamentale, et elle est établie, j'insiste sur ce point, indépendamment de toute hypothèse plus ou moins vraisemblable sur la nature et sur l'existence même des microbes végétaux ou autres êtres inférieurs, qui paraissent être les agents de la fixation de l'azote.

TROISIÈME MÉMOIRE.

EXPÉRIENCES FAITES SUR LA TERRE, AVEC LE CONCOURS DE LA VÉGÉTATION DES LÉGUMINEUSES, POUR ÉTUDIER LA FIXATION DE L'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai exécuté une suite méthodique d'expériences, faites sur la terre, avec le concours de la végétation, sur les six espèces de Légumineuses suivantes : le lupin, la vesce, la jarosse, le trèfle, la luzerne et un mélange de vulnéraire et de *medicago lupulina*. Les unes de ces expériences ont été faites à l'air libre, sans abri contre les eaux de pluie; d'autres sous un abri transparent; d'autres enfin sous

des cloches de 45 litres, en vases complètement clos.

Dans le dernier cas, les cloches étaient ajustées sur une plaque, ou sur une coupe de verre; de façon à réaliser une clôture hermétique (*voir* les *fig.* 1 et 2, ce Volume, p. 457 et 458). Dans la plupart des expériences, on a pris soin, à partir du début de la végétation, d'introduire chaque jour dans les cloches une petite quantité d'acide carbonique et de vérifier de temps en temps, par l'analyse d'un échantillon, la composition du gaz intérieur.

Cependant l'une des expériences a été exécutée, à dessein, sans aucune introduction d'acide carbonique. On en a même réalisé une autre dans une atmosphère limitée exprès, de telle façon que la totalité de l'oxygène a été absorbée et remplacée par de l'hydrogène, produit en vertu de fermentations secondaires. Cette expérience contrôle une fois de plus la nécessité de l'oxygène en excès pour l'absorption de l'azote.

Dans une autre, dirigée inversement, on a pris soin de faire passer lentement dans la cloche, chaque jour, un courant d'air représentant 50 litres, que l'on privait soigneusement d'ammoniaque et de poussières par l'action successive d'un flacon laveur à acide sulfurique étendu et d'un tube en U, rempli de pierre ponce imbibée avec le même acide concentré. En outre, chaque jour, 1 litre d'acide carbonique gazeux était introduit dans la même cloche; ce gaz agissait sur la plante, mais il était entraîné à mesure par le courant gazeux.

Pour les expériences faites à l'air libre, sans abri, on a adopté les dispositions indiquées dans la *fig.* 3 (ce Volume, p. 471).

On a opéré sur les trois échantillons de terres définies précédemment : terre de l'enclos, terre de la terrasse, terre du parc; terres inégalement riches en azote et inégalement aptes à en fixer. Leur composition et leur richesse en matière organique et en alcalis ont été données plus haut [1].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, ce Volume, p. 438-440.

On se proposait, dans ces essais, d'examiner spécialement l'aptitude des Légumineuses à fixer l'azote, soit sous l'influence de la terre seule, soit sous l'influence de l'air seul, soit avec le concours de la terre et par son intermédiaire : opinion mixte que mes expériences tendent à appuyer, en conformité, d'ailleurs, avec celles que j'ai déjà publiées sur d'autres plantes, dans le présent Recueil (t. XIII, p. 93), comme avec les expériences plus récentes de MM. Hellriegel et Wilfarth [1]. La théorie de l'absorption initiale de l'azote par la terre, à laquelle j'ai été conduit et dont je poursuis depuis six ans l'étude méthodique, reçoit par là une confirmation tout à fait décisive.

Donnons d'abord la liste exacte des expériences présentes, exécutées parallèlement et simultanément avec les expériences faites sur la terre nue, lesquelles ont été exposées dans le précédent Mémoire (p. 433 à 491). Elles ont eu lieu dans la saison d'été de 1888 et elles ont duré de six semaines à cinq mois, selon les cas.

A. — Terre de l'enclos, avec végétation.

1° Sous cloche, c'est-à-dire en vase hermétiquement clos :

Pot n° 54. Lupin.

Pot n° 55. Vesce.

On doit en rapprocher les expériences faites sur la terre nue, dans les mêmes conditions, avec le pot n° 53 (ce Volume, p. 459).

2° A l'air libre, sous abri transparent :

Pot n° 40. Vesce.

Pot n° 41. Lupin.

Pot n° 42. Jarosse.

Pot n° 43. *Medicago lupulina*, mélangée de *Anthyllis vulneraria*.

Pot n° 44. Trèfle.

---

(1) *Untersuchungen über die Stikstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen*. Berlin, novembre 1888.

Pot n° 45. Luzerne.

On doit en rapprocher les expériences faites sur la terre nue, avec le pot n° 39 (ce Volume, p. 465).

3° A l'air libre, sans abri :

Pot n° 47. Vesce.

Pot n° 48. Lupin.

Pot n° 49. Jarosse.

Pot n° 50. *Medicago lupulina* et *Anthyllis vulneraria*, etc.

Pot n° 51. Trèfle.

Pot n° 52. Luzerne.

On y joindra l'analyse du lupin développé en pleine terre, au sein du même terrain.

On doit en rapprocher aussi les expériences faites sur la terre nue, avec le pot n° 46 (ce Volume, p. 471).

Les expériences faites avec la terre de l'enclos vont du n° 39 au n° 55 sans interruption ; soit 17 pots, placés dans des conditions différentes.

B. — TERRE DE LA TERRASSE, AVEC VÉGÉTATION.

1° Sous cloche :

Pot n° 71. Lupin.

Pot n° 72. Vesce.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue, avec le pot n° 70 (ce Volume, p. 461).

2° A l'air libre, sous abri transparent :

Pot n° 57. Vesce.

Pot n° 58. Lupin.

Pot n° 59. Jarosse.

Pot n° 60. *Medicago lupulina*, mêlée de *Anthyllis vulneraria*.

Pot n° 61. Trèfle.

Pot n° 62. Luzerne.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue, avec le pot n° 56 (ce Volume, p. 468).

3° A l'air libre, sans abri :

Pot n° 64. Vesce.

Pot n° 65. Lupin.

Pot n° 66. Jarosse.

Pot n° 67. *Medicago lupulina*, mêlée de *Anthyllis vulneraria*.

Pot n° 68. Trèfle.

Pot n° 69. Luzerne.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue avec le pot n° 63 (ce Volume, p. 476).

Les expériences faites sur la terre de la terrasse vont du n° 56 au n° 72 sans interruption ; soit 17 pots, placés dans des conditions différentes.

C. — Terre du parc, avec végétation.

1° Sous cloche :

Pot n° 37. Lupin.

Pot n° 38. Luzerne.

Pot n° 73. Lupin. Autre condition : sans addition d'acide carbonique.

Pot n° 75. Lupin. Autre condition : avec circulation d'air dépouillé d'ammoniaque et de poussières.

Vase n° 74. Lupin. Autres conditions : volume d'oxygène insuffisant et appareil clos, disposé pour mesurer le volume des gaz dégagés pendant la végétation.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue avec le pot n° 36 (ce Volume, p. 463.)

2° A l'air libre, sous abri transparent :

Pot n° 23. Vesce.

Pot n° 24. Lupin.

Pot n° 25. Jarosse.

Pot n° 26. *Medicago lupulina*, mêlée de *Anthyllis vulneraria*.

Pot n° 27. Trèfle.

Pot n° 28. Luzerne.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue avec le pot n° 22 (ce Volume, p. 469).

3° A l'air libre, sans abri :

Pot n° 30. Vesce.

Pot n° 31. Lupin.

Pot n° 32. Jarosse.

Pot n° 33. *Medicago lupulina*, mêlée de *Anthyllis vulneraria*.

Pot n° 34. Trèfle.

Pot n° 35. Luzerne.

On en rapprochera l'expérience faite sur la terre nue avec le pot n° 29 (ce Volume, p. 477).

Les expériences faites avec la terre du parc vont du n° 22 au n° 38 sans interruption et comprennent, en outre, les n°s 73, 74 et 75 ; ce qui fait 20 pots, placés dans des conditions différentes.

L'ensemble des études faites avec les trois terres a compris 63 expériences, exécutées parallèlement sur ces trois terres et sur six espèces de légumineuses; sans préjudice des expériences faites dans d'autres conditions, telles que celles de la série X, sur l'ensemencement par les tubercules radicaux (ce Volume, p. 479 à 484), de la série XI (ce Volume, p. 484 à 489) sur l'absorption de l'ammoniaque par les terres non acides, et de la série spéciale décrite, de la page 446 à la page 449, sur la stabilité de la dose d'azote combiné dans une même terre, conservée à l'abri de l'action de l'azote et des ferments.

Les conclusions générales qui se dégagent de cette longue et méthodique suite d'expériences seront exposées à la fin du Mémoire. Résumons-les en deux mots :

Les terres nues sur lesquelles j'ai opéré absorbent de l'azote; cette absorption est beaucoup plus considérable, lorsqu'on opère avec une terre ensemencée de Légumineuses, et elle porte alors à la fois sur la terre et sur la plante.

On voit par là que l'azote accumulé par les Légumineuses n'est pas extrait des profondeurs indéfinies du sol, comme on l'a supposé quelquefois. Le grand développe-

ment de leurs racines a surtout pour but de contracter avec la terre une union intime, éminemment favorable à l absorption de l'azote libre, celle-ci étant déterminée sans doute par les microbes du sol, auxquels les racines fourniraient un milieu plus favorable encore.

Cet enrichissement simultané de la terre et de la plante en azote, qui s'observe avec les Légumineuses, n'a pas lieu d'une manière nécessaire, ni pour toutes les familles végétales. Parmi celles-ci, il en est, comme je l'ai montré pour les Amarantes, qui sont susceptibles d'enlever au sol une portion de son azote, portion supérieure parfois à l'azote que celui-ci a fixé (ce Recueil, t. XIII, p. 93). *A fortiori* cet appauvrissement du sol peut-il être constaté avec les plantes qui en épuisent l'azote combiné, comme on l'admet depuis longtemps pour les Graminées : ce dernier point vient d'ailleurs d'être traité en détail par MM. Hellriegel et Willfarth, dont les conclusions générales concordent avec les miennes.

L'ensemble de ces résultats est fondamental : la théorie, aussi bien que la pratique agricole, devront désormais en tenir compte.

Exposons le détail de ces nombreuses et laborieuses expériences, dans lesquelles j'ai rencontré de la part de M. André le concours le plus dévoué ; j'ai plaisir à l'en remercier ici publiquement.

A. — Terre de l'enclos, avec végétation.

A. — 1° Sous cloche.

La disposition des appareils ayant été décrite dans ce Volume (p. 457 et 458), il est inutile d'y revenir. La seule différence, c'est que, dans les expériences actuelles, on a pris soin d'enfouir au sein de la terre des pots, des graines en nombre et en poids connus. On note des phases diverses de la végétation. A la fin de l'expérience, on sépare avec

soin la plante, les racines et la terre, en vue des analyses, en opérant de la manière suivante :

Plantes (partie aérienne). — On arrache complètement la plante, si elle vient facilement avec ses racines, que l'on isole ensuite ; sinon on la coupe au ras du sol. Dans un cas comme dans l'autre, on pèse aussitôt la partie aérienne de la plante et (s'il y a lieu) ses racines, séparément ; on la coupe rapidement en petits morceaux, et on la sèche à l'étuve à 100°, de façon à obtenir la matière première des analyses. Cette matière est rendue aussi homogène que possible, par une division convenable, suivie au besoin d'un broyage, que la plante fraîche ne comporterait pas, mais qui est devenu possible après sa dessiccation. On conserve le tout en flacon. On a soin de dessécher de nouveau les échantillons, au moment des analyses. En général, on a dosé ainsi l'eau, la cendre et l'azote, dans chaque échantillon. Parfois, mais exceptionnellement, on y a dosé aussi le carbone organique et d'autres éléments.

Dans certains cas, pour la luzerne cultivée à l'air libre par exemple, on a cru utile de faucher à un certain moment les parties vertes de la plante au voisinage du sol, sans mettre fin à sa végétation. Elle a repoussé ensuite, et, à la fin de la saison, on a procédé à la récolte complète et à l'arrachage méthodique. Dans ces cas, qui sont comparables à une récolte suivie de regain, on a analysé séparément chacun des échantillons successifs, au moment même où on l'a isolé.

Tel est le traitement de la partie aérienne de la plante.

Mais le traitement des racines exige une marche particulière. Quand on met fin à l'expérience, en même temps qu'on recueille la plante, on prend soin d'en isoler les racines, dans les cas où l'on réussit à les arracher exactement. On les coupe alors au point de séparation de la tige ; on les pèse aussitôt, on les dessèche et on les traite comme ci-dessus, séparément.

Mais, en général, on ne réussit pas à séparer ainsi complètement les racines. Pour y arriver, il est nécessaire de dépoter toute la terre du pot, sur une surface unie. On le fait d'ordinaire, au cas où elle n'est pas trop humide, sur une grande feuille de papier blanc; sinon, sur des carreaux de faïence bien propres. On sépare alors les racines avec un soin attentif : séparation facile pour certaines plantes, mais au contraire fort délicate et minutieuse pour d'autres, qui développent un chevelu fin et abondant. Dans ce cas, l'opération exige plusieurs heures; elle doit être exécutée avec une pince fine et jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus à l'œil nu aucun débris organique.

Les racines ainsi isolées sont déposées dans une assiette, de façon à compléter la dessiccation spontanée de la terre, qui peut s'y trouver adhérente. On détache ensuite cette terre, par un frottement très ménagé, et on la réunit à la masse principale.

Les racines, une fois récoltées, sont divisées avec des ciseaux; puis elles sont desséchées. On les broie ensuite, afin de rendre la masse aussi homogène que possible. On y dose l'azote, la cendre et, au besoin, les éléments que l'on juge utile de connaître.

Terre. — La terre, une fois séparée de la plante et de ses racines, est d'abord mise à sécher à l'air libre, pendant quelques heures, de façon à en rendre le broyage plus facile; puis on la broie en totalité et méthodiquement, et on la passe à un tamis fin, opérations rendues plus faciles par cette circonstance qu'elle avait déjà subi un premier criblage, avant d'être mise en pots (*voir* ce Volume, p. 436). On mélange ainsi la terre complètement, et on l'analyse, en observant d'ailleurs toutes les précautions décrites précédemment (p. 437 et suiv. et 446).

Ces détails sont communs non seulement aux expériences faites sous cloche, mais à toutes : on a cru utile de les donner ici tout d'abord.

Sous cloche, deux expériences ont été faites sur la terre de l'enclos, l'une avec le lupin (pot n° 54); l'autre avec la vesce (pot n° 55).

Pot n° 54. — Lupin.

Du 9 mai au 15 juin 1888, c'est-à-dire cinq semaines (36 jours).

Le pot contenait $3^{kg},931$ de terre, renfermant 12 centièmes d'eau, soit :

	kg
Terre sèche (110°)	3,510
Eau	0,421
	$3^{kg},931$

Cette terre renfermait, par kilogr. sec : $0^{gr},974$ azote; soit pour la totalité du pot :

Azote combiné	$3^{gr},4197$

Elle contenait :

Azote nitrique	$0^{gr},0221$

Par incinération, elle laissait 94,9 centièmes.

Le kilogramme contenait : carbone organique $19^{gr},8$, c'est-à-dire environ 45^{gr} de matière organique.

On y a semé 20 graines de lupin, pesant 10^{gr} à l'état naturel; soit $9^{gr},401$ à l'état sec (100°). Ces graines renfermaient, sur 100 parties sèches :

Azote	5,14
Carbone (1)	44,11
Cendres	3,67

L'azote total de ces graines pesait donc : $0^{gr},483$; leur carbone : $4^{gr},147$, et leurs cendres : $0^{gr},345$.

(1) $0^{gr},9691$ de matière sèche (broyée et rendue homogène) et brûlée dans une nacelle, avec le concours de l'oxygène et de l'oxyde de cuivre, ont fourni : $CO^2 = 1^{gr},5658$. Dans la cendre, on a dosé l'acide carbonique des carbonates, soit : $0^{gr},0020$. La somme des deux nombres, soit : $1^{gr},5678$, permet de calculer le carbone total.

La même marche a été suivie pour les autres graines.

L'appareil a été disposé le 9 mai, dans une pièce bien éclairée, où la cloche pouvait recevoir l'action ménagée du soleil pendant quelques heures. Toutes les fois que cette action semblait trop intense, on la modérait en abaissant un store.

Le 16 mai, une graine commence à soulever la terre. On introduit par un tube, disposé dans la tubulure supérieure, 200^{cc} d'acide carbonique.

Le 18 mai, la terre se casse et se soulève sur plusieurs points, en gros fragments. Nouvelle addition d'acide carbonique, que l'on réitère chaque jour, à la dose de 1^{lit} environ dans la cloche (capacité : 45^{lit}). Sur un point, on voit un peu de *Penicillium*.

Le 21 mai, les plantes sont en bon état; les feuilles proprement dites apparaissent. On prélève, à l'aide d'un aspirateur, 1^{lit} de gaz, que l'on remplace par 1^{lit} de l'air ambiant.

Le gaz prélevé renferme, sur 100 volumes :

CO^2	9,5
O	19,0
Az	71,5

Cette dose d'acide carbonique est un peu trop forte pour une végétation régulière. C'est pourquoi j'ai cessé dès lors d'en introduire.

Le 25 mai, 19 pieds sont en état de développement; un seul demeure en retard. Les tiges sont blanchâtres et tendent à s'allonger démesurément; les feuilles sont peu colorées. L'analyse de l'atmosphère indique à ce moment 9,7 centièmes en volume d'acide carbonique.

La prise répondant à cette analyse a été obtenue de la façon suivante : l'air d'un gazomètre étant refoulé vers le centre de la cloche, la prise était faite au même moment, à la partie supérieure, par un tube coudé qui traversait le bouchon de la tubulure et qui arrivait au dehors au fond d'un petit flacon : on déplaçait l'air du flacon au moyen d'un

volume 12 à 15 fois aussi grand, emprunté aux gaz de la cloche. On amène ainsi la composition du gaz intérieur du flacon à être sensiblement la même que dans la cloche. Cette manière d'opérer s'applique aussi aux analyses suivantes. Observons qu'au moment où se fait ce prélèvement, l'équilibre de pression se rétablit entre l'intérieur de la cloche et l'atmosphère ambiante : ce qui peut donner lieu encore à la pénétration (ou à la sortie) d'un peu de gaz. Le tout d'ailleurs modifie peu la composition de l'air intérieur de la cloche.

Le 31 mai, on trouve ainsi dans cet air intérieur : 10 centièmes en volume d'acide carbonique et 17,0 d'oxygène.

Les feuilles sont vertes et en bon état; les tiges s'allongent toujours. L'un des pieds se recouvre de *Penicillium* blanchâtre.

La végétation continue ainsi, médiocrement. Le 8 juin, les feuilles semblent ne plus grandir.

Analyse du gaz intérieur, à ce moment, en centièmes du volume :

CO^2	10,0
O	13,5
Az	76,5

Cette analyse indique une certaine absorption d'oxygène. Au contraire, l'acide carbonique est demeuré à peu près constant; s'il ne s'est même un peu accru.

Cependant le développement des plantes s'arrête; vers le 8 juin, elles commencent même à se flétrir. Le 15 juin elles meurent. On met fin à l'expérience. Les plantes sont envahies à ce moment par des moisissures blanches (*Penicillium*). L'eau ruisselle sur les parois de la cloche, condition peu favorable à la végétation.

Je m'attendais depuis quelque temps à voir le développement de la plante s'arrêter, les conditions de l'expérience étant mauvaises, à cause de la saturation de l'atmosphère par la vapeur d'eau. Cependant j'ai cru intéressant de la pousser jusqu'au bout, afin de reconnaître l'influence d'une

végétation commençante, même incomplète, sur la fixation de l'azote. Voici les résultats observés.

A ce moment, on a recueilli 18 pieds de lupin, très mous et sans vigueur. Ils pesaient,

A l'état humide : 23gr,25;

A l'état sec : 5gr,25;

Soit : eau, 77,52 centièmes.

On a recueilli, en outre, tant à la surface du sol que dans son intérieur, divers débris végétaux, tels que racines, fragments des enveloppes de graines, feuilles tombées, etc., s'élevant à

9gr,40 humides,

Et à 8gr,40 secs;

Soit : eau, 10,64 centièmes.

On a dosé l'azote dans la terre, dans la plante proprement dite et dans ses débris; ce qui a fourni, pour la terre d'abord :

Azote de la terre (2 dosages, rapportés à 1kg sec)..	1,0929
» » » » »	1,0770
Moyenne par kilogr...........	1gr,0852

c'est-à-dire pour le pot entier [1] :

Azote combiné.................... 3gr,802

On a trouvé aussi :

Azote nitrique.................... 0gr,0291

Ce dernier chiffre, comparé à celui de l'azote nitrique initial (0gr,0221), montre que la terre n'est pas devenue réductrice pendant le cours de l'expérience. Elle est donc demeurée dans les conditions convenables pour absorber

(1) En tenant compte de la portion de matière minérale fixée sur la plante, et qui se retrouve dans ses cendres; soit, tout calcul fait : 7,140 (cendres de la plante) — 0,345 (cendres des graines) = 6gr,795.
Le poids initial de la terre (3,510gr) doit donc être diminué de 6gr,8.

l'azote libre (*voir* ce Volume, p. 455 et 461). La végétation n'a pas été non plus assez active pour consommer les nitrates de la terre, bien qu'elle en ait pris peut-être quelque peu, mais avec une certaine compensation, due à la nitrification spontanée.

On a encore obtenu :

Azote de la plante proprement dite	0,3656
Azote des racines et divers débris	0,0697
Total	0gr,4353
Carbone de la plante, d'après dosage exprès	2,1250
Carbone des débris et racines, d'après dosage exprès	0,8306
Total	2gr,9556
Cendres de la plante, 9,3 centièmes, c'est-à-dire en poids	0,490
Cendres des débris et racines, 79,3 centièmes, c'est-à-dire en poids	6,650
Total	7gr,140
Matière organique de la plante	4,76
Matière des racines, etc	2,14
	6gr,90

D'après ces données, nous pouvons établir l'équation de l'azote. En effet, nous avions au début :

Azote de la terre	3,420
Azote des graines	0,483
Somme	3gr,903

Nous avons à la fin :

Azote de la terre	3,8020
Azote de la plante	0,3656
Azote des débris et racines	0,0697
	4gr,2373

Le gain s'élève à $4,237 - 3,903 = 0^{gr},334$,

Soit 8,6 centièmes pour la terre et la plante réunies.

Ce gain de $0^{gr},334$ pour une surface de 282^{cc}, qui est celle du pot, répondrait par hectare à un gain de 119^{kg}, obtenu en 5 semaines et sous une épaisseur de 18^{cm}. Ce chiffre est un peu plus fort que celui de 87^{kg}, qui a été observé sous cloche avec la terre nue et le pot n° 53 (ce Volume, p. 460); cependant, il est du même ordre de grandeur et il répond au même enrichissement centésimal de la terre (1).

Si nous décomposons ce gain, nous voyons qu'il a porté entièrement sur la terre, qui a gagné

$$3,802 - 3,420 = 0^{gr},382,$$

soit 11,1 centièmes;

Tandis que la plante a perdu en azote la différence entre $0^{gr},483$ (graines) et $0^{gr},435$ (plante finale). Les racines et débris renfermaient d'ailleurs seulement le cinquième de l'azote de la plante.

Cette absence de gain et même cette perte sensible répondent au développement imparfait de la végétation. En effet, le carbone de la plante a diminué, étant tombé de $4^{gr},147$ à $2^{gr},9556$; le poids même de la matière organique a baissé de $9^{gr},056$ à $6^{gr},90$.

L'azote perdu s'est répandu en grande partie dans le sol, sous forme de produits de décomposition. Cependant une portion a pu être exhalée dans l'atmosphère, à l'état d'azote libre.

Ces résultats sont corrélatifs des observations relatives à la composition des gaz, pendant le cours de la végétation. En effet, j'ai dit plus haut (p. 502) que la richesse de l'atmosphère de la cloche en acide carbonique était de-

(1) Le poids de la terre et la surface du pot n'étaient pas les mêmes dans les deux expériences; ce qui explique pourquoi un même gain centésimal répond à des gains inégaux par hectare.

meuré à peu près constante; c'est-à-dire que l'acide carbonique introduit n'avait pas été absorbé pendant le cours de la végétation, s'il n'avait même légèrement augmenté. L'oxygène, au contraire, a un peu diminué. Cependant la fonction chlorophyllienne s'est exercée, puisqu'il s'est développé des feuilles vertes. Mais son effet n'a pas été suffisant pour compenser, par l'oxygène qu'elle a mis en liberté, aux dépens d'une certaine dose d'acide carbonique décomposé, l'oxygène absorbé d'autre part par d'autres organes de la plante, lequel a reproduit de l'acide carbonique aux dépens des principes organiques de la plante et de la terre. Cette formation d'acide carbonique en a compensé sensiblement la décomposition; elle est attribuable, d'ailleurs, soit à l'action directe de l'oxygène absorbé, soit aux dédoublements et fermentations. Ce que nous avons observé en réalité, dans notre expérience, c'est une compensation imparfaite, résultante de deux ordres d'effets opposés; résultante qui n'a pas été susceptible de donner lieu à une fixation de carbone sur le végétal : au contraire.

Observons, en outre, que la perte relative, observée sur le carbone de la plante et de ses débris, est de 29 centièmes; tandis que la perte relative sur l'azote, dans la plante et ses débris réunis, est seulement de 10 centièmes. Ce résultat, digne de remarque, s'explique par ce que la plante, à ce degré de développement, si voisin de sa naissance, renferme des principes azotés en plus forte proportion que la graine. On l'a vérifié d'ailleurs directement sur la plante, comparée à la graine. En effet, la graine (sèche) contenait 5,0 centièmes d'azote, cendres déduites. Tandis que la plante proprement dite, qui en dérivait, renfermait 7,0 centièmes d'azote; ou plutôt 7,7 centièmes, cendres déduites. Même en faisant entrer en ligne les racines et autres débris, pour en ajouter la matière organique à celle de la plante, on trouverait encore que l'ensemble renferme

6,3 centièmes d'azote. Ces chiffres sont caractéristiques.

C'est là d'ailleurs un fait général pour les jeunes végétaux et les jeunes tissus : sa vérification, dans le cas présent, montre que le lupin n'a pas vécu en traversant, même d'une manière languissante, tous les degrés de son évolution normale. Mais il s'est arrêté à un certain terme, précédant la floraison ; terme qu'il n'a pas franchi, en raison des conditions défavorables où il était placé. Il ne s'agit donc pas ici d'une plante limite, d'après une expression employée autrefois par Boussingault pour les végétaux chétifs qui accomplissent toutes leurs phases de vie normale, sans s'enrichir en carbone; mais il s'agit d'une plante arrêtée dans son développement.

Les faits connus en agriculture, sur l'existence d'une période stationnaire, aux débuts du développement du lupin, s'accordent avec les résultats précédents.

Une autre remarque, que nous retrouverons encore dans plusieurs cas, concerne la dose des cendres, dans les graines et dans la plante. Elle était de 3,67 centièmes dans la graine; elle s'est élevée à 9,3 centièmes dans la plante proprement dite, et jusqu'à 79,3 centièmes dans les débris et racines extraits du sol. A la vérité, on doit admettre que ces derniers sont mélangés d'un peu de terre, malgré toutes les précautions prises. Cependant cela ne suffit pas pour rendre compte d'un tel enrichissement des racines, aussi bien nettoyées que possible, en matière minérale. Cet enrichissement est incontestable ; il se retrouve dans la plupart de mes observations sur d'autres légumineuses : nous verrons plus loin (p. 524, 526, 527, etc.) que les racines, ainsi développées dans l'enceinte limitée d'un pot, sont souvent extrêmement riches en cendres. Quant à la jeune plante même, sa richesse en matière minérale est un fait assez général dans l'étude des organismes végétaux, pris à leur début ([1]).

([1]) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 454, 464, 469.

Le fait le plus saillant de cette expérience, au point de vue que nous étudions ici, c'est l'absorption en vase clos de l'azote par la terre, même en présence du végétal : soit 8,6 centièmes de l'azote initial; absorption sensiblement égale à celle que la terre nue a produite, dans une cloche pareille et dans une expérience de durée semblable (ce Volume, p. 460).

Pot n° 55. — Vesce.

Du 9 mai au 29 juin 1888, c'est-à-dire sept semaines (51 jours).

Le pot contenait $3^{kg},931$ de terre, renfermant 12 centièmes d'eau, soit :

	kg
Terre sèche (110)................	3,510
Eau..............................	0,421
	$3^{kg},931$

On a trouvé pour le pot entier :

Azote ($0^{gr},974$ pour 1^{kg} sec)......	$3^{gr},420$

On a obtenu également :

Azote nitrique..................	$0^{gr},0221$

L'incinération laisse 94,9 centièmes.

1^{kg} sec renferme :

C organique.....................	$19^{gr},8$

soit 45^{gr} environ de matière organique.

Le 9 mai, on a semé des graines de luzerne, pesant (sec) $1^{gr},39$ et renfermant, d'après dosages :

	gr
Az..............................	0,0845
C...............................	0,613
Cendres.........................	0,084

Le 16 mai, des pieds nombreux ont levé. On introduit à ce moment 200^{cc} d'acide carbonique dans la cloche (qui

jauge 45^{lit}). Le 18 mai, les plantes sont envahies par le *Penicillium;* le 21, elles paraissent mortes.

Le 22 mai, on sème de nouveau 92 graines de vesce, pesant (sec) $3^{gr},60$ et renfermant :

	gr
Az	0,1889
C	1,4010
Cendres	0,232

Le 26 mai, les cotylédons cassent la terre. Le 31 mai, les tiges commencent à sortir. On introduit pendant trois jours 1^{lit} d'acide carbonique chaque fois.

Le 2 juin, l'atmosphère renferme, d'après l'analyse faite sur un échantillon : 6,3 centièmes d'acide carbonique en volume. A ce moment, les tiges se sont allongées, en demeurant très grêles, jusqu'à la longueur de 20^{cm} ; les feuilles terminales apparaissent.

Le 4 juin, les tiges atteignent 30^{cm} ; feuilles plus développées.

Le 8 juin, les tiges commencent à se replier, en s'appliquant à la paroi de la cloche. Des moisissures apparaissent. Les folioles sont déjà nombreux.

Le 12 juin, un échantillon du gaz intérieur est prélevé ; il contient, en centièmes du volume :

CO^2	5,0
O	18,5
Az	76,5

L'aspect des tiges, feuilles et folioles, n'a pas beaucoup changé. Leur développement continue ainsi à se faire, dans d'assez bonnes conditions en apparence.

Le 15 juin, l'analyse des gaz indique, en centièmes du volume :

CO^2	2,0
O	20,0
Az	78,0

Il paraît donc qu'il y a eu absorption d'acide carbonique

et production d'oxygène, c'est-à-dire exercice de la fonction chlorophyllienne. On introduit à ce moment 1^{lit} d'acide carbonique.

Le 24 juin, il s'est développé des moisissures abondantes de *Penicillium*; les plantes dépérissent; les feuilles sont demeurées petites.

Le 29 juin, les feuilles commencent à jaunir. On met fin à l'expérience et l'on analyse les produits.

On trouve à ce moment :

Terre, pour 1^{kg} sec : Az........	1,0900
	1,0849
Moyenne....	1^{gr},0874
Soit pour le pot entier (¹).....	3^{gr},8015

On obtient ainsi :

Azote nitrique................ 0^{gr},1021

On voit que la nitrification a eu lieu, et même à un degré marqué, malgré la présence du *Penicillium*.

On obtient encore :

	Plante humide.	Plante sèche.	
Plante (partie aérienne).	12^{gr},80	4^{gr},80	(soit 37,5 centièmes)
Racines et débris	17^{gr},0	14^{gr},05	(soit 82,7 centièmes)
	31^{gr},80	18^{gr},85	

Voici la richesse en azote de ces diverses portions :

	Azote.
Plante (partie aérienne)........	0^{gr},1240
Racines et débris................	0^{gr},0321
Somme...........	0^{gr},1561

(¹) Le poids initial sec, 3^{kg},510, doit être diminué du poids

$$(15^{gr},70 - 0,316) = 15^{gr},4$$

de la matière minérale fixée sur la plante et ses débris : ce qui ramène le poids de la terre, sur laquelle le dosage d'azote a été exécuté, à 3^{kg},495. Le calcul de l'azote final a été établi en conséquence.

	Carbone.	Matière organique.	Cendres ([1]) Poids absolu.	Cendres ([1]) En centièmes.
Plante (part. aérienne).	0,8182	1,90	2,90	60,5
Racines et débris.....	0,6549	1,25	12,80	91,4
	1gr,4731	3gr,15	15gr,70	

En définitive, on a trouvé, en azote combiné :

Terre initiale................	3gr,4197
Graines de luzerne...........	0,0845
Graines de vesce............	0,1889
Somme........	3gr,6931
Terre finale..................	3gr,8005
Plante......................	0,1561
Somme........	3gr,9566
Retranchant...	3,6931
Gain total......	0gr,2635

c'est-à-dire 6,7 centièmes.

Le poids d'azote ainsi fixé, soit 0gr, 2635, sur une surface de 282cq, répondrait à un gain de 94kg par hectare, en sept semaines et sur une épaisseur de 18cm : c'est sensiblement le même que pour la terre nue (87kg), sous cloche (ce Volume, p. 460; *voir* aussi, p. 505, l'expérience du lupin).

Distinguons maintenant la terre et la plante dans cette fixation.

Le gain d'azote pour la terre seule est : 0gr,3818,

Soit 11,2 centièmes; plus fort relativement que pour l'ensemble;

C'est qu'il y a perte d'azote sur les plantes,

Soit 0,1561 — 0,2734 = — 0gr,1173.

Cette perte vient surtout de la destruction des graines de luzerne, qui n'ont pas poussé et qui ont dû enrichir la

---

([1]) La plante et ses débris ont été, autant que possible, séparés de la terre (*voir* p. 499).

terre. Cependant l'azote de la plante finale ($0^{gr},156$) est inférieur même à celui des graines de vesce, envisagées isolément. Ajoutons enfin que l'azote des racines ne forme que la cinquième partie de la plante.

Le gain dû à la décomposition des graines de luzerne est d'ailleurs fort inférieur au gain total de la terre. Le système entier, terre et plante réunies, a gagné, en définitive, 9,7 centièmes d'azote, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Pour mieux caractériser ces résultats, comparons le carbone de la matière organique de la plante à celui des graines placées en terre.

Équation du carbone.

		Matière organique.
Les graines de luzerne contenaient : C..	$0^{gr},613$	$1^{gr},31$
Les graines de vesce » C..	1,401	3,37
Somme.........	$2^{gr},014$	$4^{gr},68$
La plante finale renfermait : C..........	$1^{gr},473$	$3^{gr},15$

Elle s'était donc en réalité appauvrie en carbone et en matière organique, malgré l'absorption momentanée d'un peu d'acide carbonique : ce qui montre bien le caractère imparfait de la végétation accomplie dans les conditions précédentes.

Disons enfin que le rapport de l'azote au carbone était : dans les graines, celui de 13,5 centièmes ; dans la plante, 10,6 centièmes.

Le rapport de l'azote à la matière organique était : dans les graines, 5,8 centièmes ; dans la plante, 5,0 centièmes.

Mais l'évaluation de ces rapports est peu sûre pour la plante, à cause de la dose considérable de matière minérale qu'elle a entraînée avec elle.

En résumé, il y a eu fixation d'azote sur la terre, au même titre et dans le même ordre de grandeur en présence de la vesce qu'avec la terre nue. La dose est pourtant un

peu moindre (6,7 centièmes) en présence du végétal, qu'avec la terre nue (8,6 centièmes), comme si, dans cette première période de son développement, il consommait l'azote de la terre, contrairement à ce qui arrive pour une évolution plus complète de la plante.

Résumons les résultats de cette série d'expériences, en ce qui touche l'azote.

(A. 1°) *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées sous cloche, avec la terre de l'enclos* (1^{kg} *sec* = $0^{gr},974$), *à partir du 9 mai* 1888.

Surface des pots, 282^{cq}; profondeur, 18^{cm} environ.

		Pot n° 54. Lupin.	Pot n° 55. Vesce.
Durée		5 semaines	7 semaines
État initial	terre	3,4197	3,4197
	graines	0,4830	0,4210
	Somme	$3^{gr},9027$	$3^{gr},8407$
État final	terre	3,8020	3,8005
	graines	0,4353	0,1561
	Somme	$4^{gr},2373$	$3^{gr},9566$
Gain		$0^{gr},3346$	$0^{gr},2635$
C'est-à-dire		8,6 centièmes	6,7 centièmes

Les deux échantillons ont donc gagné, et le gain a eu lieu par la terre; attendu que la plante n'a pas atteint le terme de son développement où elle commence à assimiler l'azote et le carbone tiré des milieux extérieurs.

C'est ici le lieu de faire remarquer combien les conditions de la culture sous cloche sont imparfaites, au point de vue physiologique. En effet, la plante est alors obligée de se développer dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau : circonstance éminemment défavorable pour sa vitalité, parce qu'elle empêche la transpiration et aussi

parce qu'elle est favorable au développement des moisissures.

Ce n'est pas tout : cette eau se transporte aux parois, où elle se condense. Elle intercepte ainsi, de concours avec le verre de la cloche, les radiations lumineuses les plus efficaces, pour toutes les réactions chimiques qui président à la végétation.

En outre, le potentiel électrique de l'air, lequel intervient d'une manière nécessaire dans la végétation en plein air, en vertu des lois générales de la Physique, et qui tend à déterminer la fixation de l'azote sur tout composé organique ; ce potentiel, dis-je, est nul sous cloche.

Dans un autre ordre de phénomènes, l'atmosphère intérieure ne tarde pas à renfermer les vapeurs des produits excrétés par la plante, produits susceptibles d'exercer une influence nuisible sur la suite de son existence. La production de doses sensibles d'ammoniaque libre, dans ces conditions, sera mise en évidence plus loin (p. 592). Mais il y a encore d'autres vapeurs nuisibles.

Enfin la forme circulaire des cloches détermine, à certains moments de la journée, une concentration des rayons solaires et une surchauffe intérieure, qui peut aller jusqu'à flétrir les feuilles, même au sein de la vapeur d'eau.

Il n'est donc pas surprenant, en raison de cet ensemble de conditions peu favorables, que la plante se développe mal sous cloche. Mais la fixation de l'azote par la terre, même dans ces conditions, n'en est pas moins établie avec certitude par les expériences qui précèdent.

A. 2°. — **Terre de l'enclos, avec végétation, à l'air libre, sous abri transparent.**

La disposition des appareils a été donnée plus haut (p. 465).

Les procédés de récolte et d'analyse ont été également

exposés à l'article (A. 1°) de ce volume, p. 493, 437 et suivantes.

6 expériences ont été exécutées, chacune avec une espèce de Légumineuse différente, savoir :

Pot n° 40, vesce; pot 41, lupin; pot 42, jarosse; pot 43, *Medicago lupulina,* mêlée de *Anthyllis vulneraria* [1]; pot 44, trèfle; pot 45, luzerne.

Ces expériences ayant été conduites parallèlement, au lieu de les décrire pour chaque pot isolé, — ce qui entraînerait des longueurs et des répétitions continuelles, — on a cru préférable d'en exposer les résultats dans une suite de paragraphes et de Tableaux, comprenant les 6 pots, pour chaque genre de résultats.

Elles ont toutes commencé le même jour, le 11 mai; mais elles ont été terminées à des époques différentes, du 18 juillet au 16 octobre. Cette diversité a été déterminée, d'une part par celle des périodes différentes de la végétation, auxquelles on se proposait d'arrêter l'étude, et, d'autre part, par le caractère tardif de la végétation dans certaines espèces. Pour le cas de la luzerne notamment, on a fait deux récoltes (récolte normale et regain).

Dans tous les cas, voici le contenu et l'ordre des divisions adoptées, pour exposer et coordonner les nombreux résultats de ces expériences :

I. (A. 2°). *État initial,* comprenant la *composition de la terre,* commune aux six expériences, et la *composition des six espèces de graines.* On y a joint l'indication de la *durée* de chaque expérience et celle de l'*azote apporté par les eaux d'arrosage.*

(A. 2°). *État final,* qui se subdivise dans les paragraphes suivants :

---

(1) Ce mélange a été accidentel; le grainetier, l'ayant fourni, au lieu des graines de vulnéraire isolées qui lui avaient été commandées.

II. *État des plantes au moment où l'on a mis fin à l'expérience.*

III. *Composition finale de la terre.*

IV. *Composition finale des plantes.*

V. *Équation générale de l'azote.*

Les mêmes divisions seront suivies avec les trois terres, et pour la double condition (sous abri et sans abri), où l'on a opéré les cultures. Les comparaisons seront dès lors plus faciles à établir.

I. (A. 2°). État initial.

Terre. — Chaque pot renfermait, au début, $3^{kg},931$ de terre à 12 centièmes d'eau, c'est-à-dire :

Terre sèche.................	$3^{kg},510$
Eau..........................	$0,421$
	$3^{kg},931$

Il contenait :

Azote ($0^{gr},974$ pour 1^{kg} sec)..... $3^{gr},4197$

Il renfermait :

Azote nitrique................ $0^{gr},0221$

L'incinération de cette terre laisse 94,8 centièmes.

1^{kg} sec renferme :

Carbone organique.............. $19^{gr},8$;

soit 45^{gr} environ de matière organique.

Ces données sont communes aux six expériences.

Graines. — Voici le poids et la composition des graines :

Poids et composition des graines employées (1).

Nature des plantes.	Nombre des graines.	Poids sec.	Azote en poids.	Azote en centièmes.	Matière organique.	Carbone.	Cendres en poids.	Cendres en centièmes.
		gr	gr		gr	gr	gr	
N° 40. Vesce	94	3,65	0,1916	5,3	3,42	1,420	0,235	6,5
N° 41. Lupin	20	9,40	0,4832	5,1	9,05	4,147	0,345	3,7
N° 42. Jarosse	51	4,53	0,2328	5,1	4,42	»	0,104	2,3
N° 43. *Medicago lupulina*, mélangée de Vulnéraire	500 environ	1,35	0,0911	6,8	1,29	»	0,061	4,5
N° 44. Trèfle	»	1,80	0,1181	6,6	1,72	»	0,084	4,7
N° 45. Luzerne	750 environ	1,39	0,0845	6,1	1,31	0,613	0,084	6,1

(1) *Voir* p. 443. Les poids des graines ne sont pas exactement les mêmes; ils ont été déterminés directement dans chaque série.

Le carbone formait dans la vesce les 42,1 centièmes de la matière organique; dans le lupin, les 46 centièmes; dans la luzerne, les 47 centièmes : rapports voisins en somme de la composition de la cellulose (44,4), mélangée avec divers autres principes accessoires.

Durée et arrosage. — Le Tableau suivant indique la durée de chaque expérience et la dose d'azote ammoniacal, apportée par les eaux distillées employées pour l'arrosage.

Nature des plantes.	Durée.	Azote d'arrosage. gr
N° 40. Vesce....	Du 11 mai au 27 juillet 1888 (77 jours)......................	0,0030
N° 41. Lupin...	Du 11 mai au 18 juillet (68 jours).	0,0030
N° 42. Jarosse..	Du 11 mai au 20 août (101 jours).	0,0051
N° 43. *Medicago lupulina* et Vulnéraire...	Du 11 mai au 16 octobre (158 jours)......................	0,0096
N° 44. Trèfle...	Du 11 mai au 30 juillet (80 jours).	0,0030
N° 45. Luzerne..	Du 11 mai au 22 septembre (134 jours)......................	0,0096

(A. 2°). État final.

II. (A. 2°). *État des plantes au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 40. *Vesce.* 27 juillet. Plantes en bon état. Un certain nombre de pieds ont fleuri et fructifié.

Pot n° 41. *Lupin.* 18 juillet. Plantes en bon état. Quelques feuilles jaunes à la partie inférieure. 13 pieds en fleurs, sur 19 développés. Ces pieds étant trop nombreux et le pot trop peu profond, la végétation a été moins florissante qu'en pleine terre. A peine quelques tubercules sur les racines, qui forment un abondant chevelu.

Pot n° 42. *Jarosse.* 20 août. Plantes jaunies. Quelques-unes en fleurs. Tubercules sur les racines.

Pot n° 43. *Medicago lupulina.* 16 octobre. La végéta-

tion a été plus lente qu'avec les autres pots. A la fin, il y avait des pieds en fleurs et en fruits. Nombreux tubercules sur les racines. Quelques pieds de plantain, dont les semences ont probablement été apportées par le vent; à moins qu'elles ne fussent déjà contenues dans le mélange initial (*voir* la note de la p. 514). Malgré la complexité de ces résultats, on a cru utile d'exécuter les analyses, afin de compléter les termes de comparaison.

Pot nº 44. *Trèfle.* 30 juillet. Plantes jaunes et desséchées, peu nombreuses. Nombreux tubercules sur les racines.

Pot nº 45. *Luzerne.* Le 22 août, on coupe la partie verte avec des ciseaux, à quelques millimètres du sol, et l'on en fait l'analyse.

Les plantes repoussent, avec le concours d'un arrosage abondant et répété deux fois aussi souvent que celui des autres pots. Le 22 septembre, la luzerne est en bon état. Elle ne porte pas de fleurs; mais les tubercules des racines sont nombreux, le chevelu extrêmement abondant, les racines pivotantes très puissantes.

La séparation finale des plantes, des racines et de la terre a été exécutée d'après les procédés de la page 499.

III. (A. 2°). *Composition finale de la terre.*

Pot nº 40. *Vesce.* La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	1,1071
	1,1020
Moyenne......	1gr,1056

On a trouvé :

Azote nitrique, pour la totalité de la terre... 0gr,0091

Les nitrates subsistent donc, malgré l'activité de la végétation ; mais leur dose a été réduite à moins de moitié par celle-ci. La réduction eût été bien plus forte, sinon

totale, si la terre ne les avait pas régénérés, au fur et à mesure de leur consommation.

Pour évaluer la dose finale de l'azote fixé sur la terre du pot tout entier, il convient d'observer que le poids initial de la terre doit être diminué de celui des matières minérales, fixées sur la plante analysée et sur ses racines. Or il sera établi tout à l'heure que ce dernier poids s'élève à

$$69^{gr},6 - 0,2 \text{ (cendre des graines)} = 69^{gr},4;$$

ce qui donne, pour le poids total de la terre finale, à laquelle se rapporte l'azote dosé ci-dessus :

$$3510^{gr} - 69^{gr} = 3,441^{gr}.$$

On a dès lors :

Azote final de la terre....... $3^{gr},804$

La terre, envisagée isolément, a gagné en azote, sous l'influence de la végétation de la vesce, en 2 mois et demi (en déduisant en outre l'eau d'arrosage), sur la totalité de la terre : $0^{gr},381$,

Soit 11,1 centièmes.

Ou bien, par kilogramme brut : $0^{gr},1318$,

Soit 13,5 centièmes. Ce chiffre l'emporte sur le précédent, à cause de la matière minérale fixée sur les racines et sur la plante.

Pot n° 41. *Lupin*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	1,0578
	1,0578
Moyenne.....	$1^{gr},0578$

On a trouvé :

Azote nitrique, pour la totalité de la terre. Traces non dosables.

La végétation, cette fois, a fait disparaître à peu près complètement les nitrates.

Pour évaluer l'azote fixé, le poids initial de la terre doit

être diminué de celui des matières minérales, fixées sur la plante et ses racines, soit

$$39^{gr},5 - 0,35 \text{ (cendres des graines)} = 39^{gr},1;$$

ce qui ramène le poids final de la terre analysée à

$$3510 - 39 = 3471^{gr}.$$

Dès lors, on a

Azote final de la terre....... $3^{gr},673$

La terre, envisagée isolément, a donc gagné en dix semaines, sous l'influence de la végétation du lupin,

Dans sa totalité : $0^{gr},253$; soit 7,4 centièmes;

Ou, par kilogramme : $0^{gr},0834$; soit 8,6 centièmes.

Pot n° 42. *Jarosse*. La terre a fourni à l'analyse, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,0935
	1,0781
Moyenne......	$1^{gr},0858$

Il n'y avait plus que des traces de nitrates, non dosables.

Le poids initial de la terre doit être diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante et ses racines, soit

$$122^{gr},5 - 0,1 = 122^{gr},4;$$

ce qui fait pour la terre finale :

$$3510 - 122 = 3388^{gr}.$$

On a, dès lors :

Azote final de la terre........ $3^{gr},679$

La terre, envisagée isolément, a donc gagné, en 3 mois :

En totalité : $0^{gr},258$ d'azote;

Soit 7,6 centièmes;

Ou, par kilogramme : $0^{gr},1114$;

Soit 11,5 centièmes.

Pot n° 43. *Medicago lupulina* et plantes diverses. La terre a fourni à l'analyse, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,1093
	1,1042
Moyenne.....	1^{gr},1067

Il n'y avait plus que des traces de nitrates.

Le poids initial de la terre doit être diminué de 18^{gr},1 (fixés sur la plante); ce qui la réduit à :

$$3510 - 18 = 3492^{gr}.$$

On a, dès lors :

Azote final de la terre....... 3^{gr},863.

La terre, envisagée isolément, a donc gagné en 5 mois, sous l'influence de la végétation :

En totalité : 0^{gr},443;

Soit 12,9 centièmes;

Ou, par kilogramme : 0^{gr},133;

Soit 13,6 centièmes.

Pot n° 44. *Trèfle.* La terre a fourni à l'analyse, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,0685
	1,0685
Moyenne.....	1^{gr},0685

On a trouvé :

Azote nitrique, pour la totalité du pot... 0^{gr},0043

Il y a diminution des nitrates. Cependant la végétation n'a pas suffi pour faire disparaître tous les nitrates originels, ou de nouvelle formation.

Le poids initial de la terre doit être diminué de 44^{gr},9 (fixés sur la plante); ce qui la réduit à

$$3510 - 45 = 3465^{gr}.$$

On a, dès lors :

Azote final de la terre........ $3^{gr},704$

La terre, envisagée isolément, a donc gagné en 2 mois et demi :

En totalité : $0^{gr},262$ d'azote;

Soit 7,7 centièmes;

Ou, par kilogr. : $0^{gr},0941$;

Soit 9,7 centièmes.

Pot n° 45. *Luzerne*. La terre a fourni à l'analyse, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,0911
	1,1116
Moyenne.....	$1^{gr},1013$

Azote nitrique.................. Nul

Le poids initial de la terre doit être diminué de $100^{gr},5$ (fixés sur la plante); ce qui la réduit à :

$$3510 - 100,5 = 3409^{gr},5.$$

On a, dès lors :

Azote final de la terre........ $3^{gr},756$

La terre, envisagée isolément, a donc gagné en 4 mois, sous l'influence de la végétation :

En totalité : $0^{gr},312$;

Soit 9,1 centièmes;

Ou, par kilogramme : $0^{gr},107$;

Soit 11,0 centièmes.

IV. (A. 2°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 40. *Vesce*. Le 17 juillet, on a recueilli les plantes. On a obtenu :

Plantes humides (coupées au niveau du sol)...	49gr,05
Racines et débris divers........................	104,3
	153gr,85

Plantes sèches (coupées au niveau du sol)........................	13gr,30	(27,11 centièmes)
Racines et débris secs............	80gr,1	(76,79 centièmes)
	93gr,41	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)........	0gr,2860	2,15	2,46
Racines, etc.......	0gr,2931	0,37	2,45
	0gr,5791		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie aérienne)....	11gr,64	87,5	1gr,66	12,5
Racines, etc....	12,20	15,1	67,90	84,9
	23gr,80		69gr,56	

Le poids absolu de l'azote total dans la plante s'est élevé de 0gr,192 à 0gr,579; c'est-à-dire qu'il a triplé, malgré la courte durée de l'expérience (2 mois). Les racines renferment à peu près la moitié de cet azote.

D'un autre côté, le poids de la matière organique a monté de 3gr,42 à 23gr,8. Elle est aussi répartie à peu près également entre la partie aérienne des plantes et les racines. On voit que ce poids a septuplé: relation qui doit être à peu près celle du carbone.

On déduit de ces nombres que le rapport de la matière organique à l'azote a dû être réduit environ à moitié, tant dans la plante totale que dans chacune de ses deux portions, aérienne et souterraine. L'identité de ce rapport dans

les deux portions existe pour l'azote comparé à la matière organique, mais non pour l'azote comparé au poids total de la partie aérienne ou de la racine : ce dernier poids comprenant des doses extrêmement différentes de cendres. La diminution même, survenue dans le rapport final de l'azote à la matière organique, est la conséquence du degré avancé du développement de la plante; laquelle devient de plus en plus riche en tissus ligneux, à mesure qu'elle avance dans la durée annuelle de sa vie : on rappellera de nouveau que celle-ci a accompli ses phases très rapidement dans l'expérience actuelle (1).

La grande richesse de la plante en cendres mérite d'être notée, surtout dans la partie extérieure au sol (12,5 centièmes). Quoique les racines soient suspectes de terre adhérente, cependant cette circonstance ne suffit pas pour en expliquer la richesse en matière minérale (84,9 centièmes); attendu que, d'une part, on a enlevé avec soin toute la terre visible, et que, d'autre part, cette même circonstance se retrouve, pour la plante proprement dite, comme pour la racine, dans les espèces diverses de légumineuses sur lesquelles j'ai opéré. Je rappellerai qu'elles se sont développées au sein d'un pot et d'une masse de terre confinée, où les racines ne pouvaient pas s'étendre librement.

Dans ces conditions, il se produit entre la terre et les racines de la plante une sorte d'union intime, due sans doute à la présence et au mode de vie particulier des microbes supposés fixateurs d'azote.

L'équation générale de l'azote dans le pot n° 40 sera présentée plus loin, en même temps que celle des autres pots.

Pot n° 41. *Lupin*. Les plantes ont été récoltées le 18 juillet. On a obtenu :

---

(1) Cf. ce Recueil, 6e série, t. V, p. 458, 461, 467.

Plantes humides (partie aérienne).	126^{gr},7
Racines et débris.	67^{gr},35
	194^{gr},05

Plantes sèches (partie aérienne)...	27^{gr},65	(21,8 centièmes)
Racines et débris secs.	40^{gr},25	(59,8 centièmes)
	67^{gr},90	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	gr 0,2611	0,945	1,29
Racines, etc.	0,1133	0,28	1,70
	0^{gr},3744		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie aérienne). . . .	gr 21,61	78,15	gr 6,04	21,85
Racines, etc. . . .	6,79	16,87	33,46	83,13
	28^{gr},40		39^{gr},50	

Le poids de l'azote total de la plante, circonstance singulière, a diminué de près d'un quart; étant tombé de 0^{gr},4832 à 0^{gr},3743 : dont un tiers environ dans les racines, leur partie organique étant plus riche en azote que celle de la plante aérienne.

Cependant, le poids de la matière organique a monté de 9^{gr},05 à 28^{gr},40, c'est-à-dire qu'il a triplé; un tiers appartient aux racines. La richesse de la plante en cendres est analogue à la précédente.

Le gain d'azote a porté entièrement sur la terre.

Observons qu'il y avait peu de tubercules sur les racines; ce qui semble corrélatif de l'absence de fixation d'azote

sur la plante. On voit par là, comme par les autres observations relatées dans ce Mémoire, que le lupin n'est pas une espèce favorable pour le genre d'expériences que je poursuivais; du moins sous cloche, ou bien dans l'espace limité d'un pot et d'une expérience de deux mois seulement. Sa vitalité demeure alors insuffisante. Il en serait sans doute autrement en pleine terre et au bout d'une saison complète; mais alors l'espace illimité dans lequel la plante se développe ne permet pas de conclusions rigoureuses.

Pot n° 42. *Jarosse*. Les plantes ont été récoltées le 20 août. On a obtenu :

Plantes humides (partie aérienne)..	67gr,65
Racines et débris (chevelu)........	188,25
	255gr,90

Plantes sèches (partie aérienne).	24gr,85	(36,3 centièmes)
Racines et débris secs (chevelu)..	135gr,85	(71,7 centièmes)
	160gr,70	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0gr,2174	0,887	1,28
Racines................	0,4924	0,365	2,42
	0gr,7098		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.)	17gr,00	69,2	7gr,55	30,80
Racines, etc....	20,35	15,0	114,7	85,00
	37gr,35		122gr,52	

Le poids de l'azote total de la plante a triplé, ayant

passé de $0^{gr},233$ à $0^{gr},710$. Les racines en renferment les cinq septièmes : ce qui en montre bien leur rôle prépondérant dans la fixation de l'azote, au moins pour cette espèce et cette expérience.

Le poids de la matière organique, ayant passé de $4^{gr},42$ à $37^{gr},35$, est devenu près de neuf fois aussi considérable; elle est à peu près également répartie entre les racines et la partie aérienne, comme avec la vesce.

La richesse de la plante en cendres est toujours considérable, surtout pour les racines, et même pour la partie aérienne.

Le gain d'azote, dans cette expérience, a porté à la fois sur la terre et sur la plante; et même sur cette dernière principalement. Il y a plus : ce gain a eu lieu en majeure partie dans la portion souterraine, qui renferme 2,42 centièmes d'azote (rapporté à la matière organique); tandis que la partie aérienne en contient 1,28 centième seulement.

Toutes ces observations s'accordent avec le rôle spécifique joué par la terre et par ses microbes dans la nutrition de la plante.

Rappelons enfin que cette expérience se rapporte à une végétation qui s'est développée seulement trois mois.

Pot n° 43. *Medicago lupulina,* plantain, etc. (*voir* p. 519). Plantes récoltées le 16 octobre. On a obtenu :

	gr
Plantes humides (partie aérienne) . .	67,6
Racines et débris.	45,7
	$113^{gr},3$

	gr	
Plantes sèches (partie aérienne). . . .	23,35	(34,5 centièmes)
Racines et débris secs.	26,1	(57,3 centièmes)
	$49^{gr},45$	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plantes (partie aérienne).	0,5836	2,50	2,91
Racines, etc.	0,2592	1,00	2,30
	0^{gr},8428		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
	gr		gr	
Plantes (p. aér.).	20,07	85,95	3,28	14,05
Racines, etc.	11,30	43,14	14,84	56,86
	31^{gr},37		18^{gr},12	

Le poids de l'azote total de la plante est devenu neuf fois aussi considérable; tandis que celui de la matière organique est devenu vingt-cinq fois aussi grand. Cette dernière croît donc toujours dans une progression beaucoup plus forte que l'azote (*voir* p. 525).

Un tiers de l'azote seulement a été trouvé dans les racines; deux tiers dans la partie aérienne. Les mêmes rapports approximatifs existent pour la matière organique. Cependant la partie aérienne de la plante est un peu plus riche en azote (rapporté à la matière organique) que la partie souterraine.

Ces divers rapports ne sont pas les mêmes que pour les espèces précédentes; la différence résulte probablement de la durée beaucoup plus longue de la vie de la plante, qui a été récoltée seulement le 16 octobre, au lieu de l'être en juillet ou en août.

Le poids des cendres est bien moindre dans cette espèce que dans les précédentes, surtout dans la racine (p. 525, 528); circonstance liée sans doute également avec la durée plus longue de son développement.

Le gain d'azote est très considérable sur la terre, comme sur la plante; mais celui de la plante surpasse de plus de moitié le gain de la terre. Observons enfin que, la durée de cette culture (cinq mois) ayant été plus considérable que celle des précédentes, la plante a atteint à peu près la limite de son développement annuel; plus lent, d'ailleurs, que celui de la vesce et de la jarosse.

Pot n° 44. *Trèfle*. Récolte faite le 30 juillet. On a obtenu :

Plantes humides (partie aérienne)..	26,75 gr
Racines et débris..................	54,75
	81gr,50

Plantes sèches (partie aérienne).	12,10 gr	(45,2 centièmes)
Racines et débris secs..........	49,15	(82,5 centièmes)
	61gr,25	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,1144 gr	0,95	1,17
Racines, etc............	0,0953	0,19	1,44
	0gr,2097		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie aérienne)....	9,73 gr	80,4	2,37 gr	19,60
Racines, etc....	6,57	13,4	42,58	86,60
	16gr,30		44gr,95	

Le poids de l'azote total de la plante s'est accru, sans pourtant doubler tout à fait; tandis que la matière organique a plus que décuplé. Le gain d'azote a porté surtout

sur la terre. Entre les racines et la plante aérienne, ce gain est réparti à peu près également, les racines étant un peu plus riches en azote, etc.

La diversité de ces rapports pour les différentes espèces de Légumineuses, mises en expérience, atteste les conditions variées de leur évolution. Elle n'en rend que plus manifeste le caractère général et commun à toutes ces évolutions, je veux dire la fixation de l'azote, tant par la plante que par la terre.

Pot n° 45. *Luzerne.*

Le 8 août, on a fait une 1re récolte, en coupant les parties vertes et aériennes.

Le 22 septembre, on a fait une 2e récolte définitive, portant à la fois sur la partie aérienne et sur les racines. Voici les résultats :

Plantes humides (partie aérienne). 1re récolte.	15gr,5
» » » » 2e »	40,4
Racines et débris (chevelu)	172,6
	228gr,5

Plantes sèches (partie aérienne).		
1re récolte	5gr,20	(33,54 centièmes)
» » 2e »	14,30	(35,39 centièmes)
Racines et débris (chevelu) secs.	127,40	(73,81 centièmes)
	146gr,90	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).			
1re récolte	0gr,1436	2,76	3,16
» 2e »	0,3641	2,55	3,52
Racines	0,5685	0,45	1,80
	1gr,0762		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aérienne).	gr		gr	
1re récolte.	4,55	87,4	0,65	12,58
» 2e »	10,30	72,1	4,00	27,92
Racines.............	31,50	24,8	95,90	75,19
	46gr,35		100gr,55	

L'azote total de la plante est devenu douze fois aussi considérable, et la matière organique quarante fois aussi forte. Cet accroissement a porté en grande partie sur les racines, dont l'azote envisagé isolément est sextuple de celui de la graine et la matière organique vingt-cinq fois aussi forte.

En faisant le compte de l'azote total de la partie aérienne des deux récoltes réunies, on trouve qu'il est à peu près égal à celui des racines; tandis que la matière organique des racines est double de celle de la partie aérienne. D'où il résulte que l'azote est fort inférieur comme proportion centésimale dans les racines; contrairement à ce qui a été observé pour la jarosse (pot n° 42, p. 528).

La terre a gagné aussi de l'azote, mais dans une moindre proportion; sans doute parce que la plante en a pris à mesure la majeure partie. La richesse des plantes en matière minérale, même dans la partie aérienne, est considérable.

Ces résultats s'accordent avec ceux des expériences faites sur les autres espèces, pour montrer que le mode de développement des diverses Légumineuses est fort différent; du moins lorsqu'il s'opère, comme ici, dans l'espace d'un pot, limité comme surface et comme profondeur, et dans des conditions où les racines demeurent unies et en quelque sorte incorporées à une dose de matière minérale formant un trentième de la masse totale de la terre (jarosse et luzerne); on verra plus loin des exemples où cette dose s'est élevée jusqu'à un dixième.

V. — (A. 2°) *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées en plein air, sous abri, avec la terre de l'enclos* (0^{gr},974 azote par kilogr. sec), *à partir du* 11 *mai* 1888.

(Surface du pot : 282^{cq}. — Profondeur de la terre : 18^{cm} environ.)

		Pot n° 40. Vesce.	Pot n° 41. Lupin.	Pot n° 42. Jarosse.	Pot n° 43. Vulnéraire et *Medicago*.	Pot n° 44. Trèfle.	Pot n° 45. Luzerne.
Durée de la culture......		11 semaines.	10 semaines.	14 semaines.	22 semaines.	11 semaines.	19 semaines.
État initial..	Terre.....	3^{gr},4197	3^{gr},4197	3^{gr},4197	3^{gr},4197	3^{gr},4197	3^{gr},4197
	Graines...	0,1916	0,4832	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Arrosage..	0,0030	0,0030	0,0051	0,0096	0,0030	0,0096
Somme.........		3^{gr},6143	3^{gr},8059	3^{gr},6576	3^{gr},5204	3^{gr},5408	3^{gr},5138
État final...	Terre.....	3,805	3,673	3,679	3,862	3,704	3,756
	Plante.....	0,579	0,374	0,710	0,843	0,210	1,076
Somme.........		4^{gr},384	4^{gr},047	4^{gr},389	4^{gr},705	3^{gr},914	4^{gr},832
		3,614	3,806	3,658	3,520	3,541	3,514
Gain...........		0^{gr},770	0^{gr},241	0^{gr},731	1^{gr},185	0^{gr},373	1^{gr},318
		c'est-à-dire 21,3 cent.	c'est-à-dire 6,4 cent.	c'est-à-dire 20 cent.	c'est-à-dire 33,7 cent.	c'est-à-dire 10,5 cent.	c'est-à-dire 37,5 cent.

Ainsi, dans toutes les expériences faites avec la terre de l'enclos, à l'air libre, sous abri transparent, sur ces six espèces de Légumineuses, malgré la diversité dans les conditions et la durée inégale de leur évolution, il y a eu constamment gain d'azote. Ce gain a surpassé de beaucoup, sauf pour le lupin, les gains observés en vase clos, soit avec les Légumineuses, soit avec la terre nue.

Le gain a été surtout considérable dans les expériences de plus longue durée : en 19 semaines, avec la luzerne, il s'est élevé jusqu'à 37,5 centièmes.

Le gain a porté sur la terre, dans tous les cas, et aussi sur la plante, sauf pour le cas unique du lupin. Dans les expériences les plus courtes, c'est la terre qui a gagné le plus ; mais dans les expériences les plus longues, le gain de la plante en azote a surpassé le gain de la terre. Quoique celui-ci n'ait pas été proportionnel au temps dans les divers essais ; cependant, c'est dans l'expérience la plus longue (n° 43) que la terre a le plus gagné.

On observera que les racines de ces diverses Légumineuses sont très abondantes et que leur poids a été souvent bien supérieur à celui de la plante aérienne. Ce poids se décompose d'ailleurs en matière minérale, qui en constitue jusqu'aux 86 centièmes, et matière organique complémentaire. L'incorporation d'une si forte dose des matières minérales de la terre aux racines répond bien à la notion d'une sorte de vie commune, où la terre et la plante entrent en participation. Ajoutons que le poids de la matière organique des racines est souvent égal, supérieur, et même double, par rapport à celui de la matière organique de la portion aérienne, et que la dose relative de l'azote y est égale et parfois supérieure : toutes circonstances qui viennent à l'appui de l'idée que la partie souterraine est l'un des sièges essentiels du développement des Légumineuses. Le rôle fondamental de la terre et des êtres qu'elle contient apparaît ainsi avec une grande netteté.

A. 3°. — Terre de l'enclos avec végétation, à l'air libre, sans abri.

Les pots étaient déposés sur une table, à 1^{m} au-dessus du sol, et disposés de façon à permettre de récolter les eaux de drainage après les pluies abondantes (*voir* la figure, ce Volume, p. 472). Ces eaux ont été reversées à mesure sur les pots correspondants.

On a opéré sur les 6 espèces de Légumineuses déjà employées sous abri, savoir : Pot n° 47. Vesce. — Pot n° 48. Lupin. — Pot n° 49. Jarosse. — Pot n° 50. *Medicago lupulina* et Vulnéraire. — Pot n° 51. Trèfle. — Pot n° 52. Luzerne.

Les expériences ont commencé le 11 mai 1888 et elles ont été terminées à des époques différentes, du 16 juillet au 22 septembre (*voir* plus loin, p. 537). On a fait 2 récoltes avec la luzerne.

I. — (A. 3°). ÉTAT INITIAL.

Terre. — Chaque pot renfermait au début 3^{kg},931 de terre, dosée à 12 centièmes d'eau, soit :

Terre sèche	3^{kg},510
Eau	0,421
	3^{kgr},931

Il renfermait :

Azote total (0^{gr},974 pour 1^{kg} sec). 3^{gr},4197

On y a trouvé :

Azote nitrique ..... 0^{gr},0221

L'incinération de cette terre laisse 94,8 centièmes.

1^{kg} sec de la terre renferme

Carbone organique ..... 19^{gr},8

soit 45^{gr} environ de matière organique.

Composition des graines.

Elle est donnée par le Tableau suivant :

Poids et composition des graines employées.

Nature des plantes.	Nombre de graines.	Poids sec.	Azote en poids.	Azote en centièmes.	Carbone.	Matière organique en poids.	Matière organique en centièmes.	Cendres en poids.	Cendres en centièmes.
		gr	gr			gr		gr	
N° 47. Vesce...	93	3,60	0,1890	5,3	1,400	3,37	93,5	0,232	6,5
N° 48. Lupin....	20	9,45	0,485	5,1	4,169	9,10	96,4	0,347	3,7
N° 49. Jarosse...	51	4,53	0,2328	5,1	»	4,42	97,5	0,103	2,3
N° 50. *Medicago lupulina* et Vulnéraire..	500 envir.	1,35	0,0911	6,8	»	1,28	95,0	0,062	4,5
N° 51. Trèfle....	» »	1,801	0,1181	6,6	»	1,41	94,8	0,084	4,7
N° 52. Luzerne..	750 »	1,39	0,0845	6,1	0,613	1,31	93,9	0,084	6,1

Durée et arrosage.

Le Tableau suivant indique la durée de chaque expérience, la dose d'azote ammoniacal apportée par les eaux d'arrosage et, pour les eaux de pluie, la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique :

	Durée.	Azote d'arrosage.	Azote des eaux de pluie.	Somme des apports d'azote par l'eau.
		gr	gr	gr
N° 47. Vesce............	Du 11 mai au 27 juillet 1888 (77 jours)...	0,0015	0,0108	0,0123
N° 48. Lupin............	Du 11 mai au 16 juillet 1888 (66 jours)...	0,0015	0,0108	0,0123
N° 49. Jarosse...........	Du 11 mai au 20 août 1888 (101 jours)...	0,0036	0,0147	0,0183
N° 50. *Medicago lupulina*.	Du 11 mai au 21 septembre 1888 (133 j.).	0,0096	0,0150	0,0246
N° 51. Trèfle............	Du 11 mai au 30 juillet 1888 (80 jours)...	0,0015	0,0108	0,0123
N° 52. Luzerne..........	Du 11 mai au 22 septembre 1888 (134 j.).	0,0096	0,0150	0,0246

(A 3°). ÉTAT FINAL.

II. (A. 3°). *État des plantes au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 47. *Vesce,* 27 juillet. Plantes en bon état; racines très puissantes, avec nombreux tubercules.

Pot n° 48. *Lupin*, 16 juillet. Plantes en bon état. Quelques feuilles jaunes à la partie inférieure.

Presque tous les pieds sont en fleurs. Les racines très puissantes, mais avec peu de tubercules.

Observons que cette plante cultivée en pot est beaucoup moins vigoureuse que les lupins venus en pleine terre, et dont l'analyse sera donnée comparativement.

Pot n° 49. *Jarosse,* 20 août. Plantes jaunies. Quelques-unes en fleurs. Tubercules sur les racines.

Pot n° 50. *Medicago lupulina*, 21 septembre. Végétation tardive. Plantes en bon état, très allongées; fleurs et fruits. Quelques pieds de mouron rouge et de plantain semés par accident (*voir* p. 519). Tubercules sur les racines.

Pot n° 51. *Trèfle,* 30 juillet. Plantes en bon état, un peu jaunes. Racines puissantes, avec nombreux tubercules.

Pot n° 52. *Luzerne,* 22 septembre. Le 8 août, on a coupé la partie verte avec des ciseaux (1re récolte). Le 22 septembre, on met fin à l'expérience (2e récolte). Plantes en bon état; pas de fleurs. Racines pivotantes, très puissantes et très multipliées, pourvues de tubercules.

III. (A. 3°). *Composition finale de la terre.*

Pot n° 47. *Vesce.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	gr
	1,0577
	1,0526
Moyenne......	1^{gr},0551

On a trouvé :

Azote nitrique, pour la totalité du pot....... $0^{gr},0039$

Les nitrates subsistent, malgré la végétation; mais ils ont diminué (*voir* p. 520).

Pour évaluer la dose totale de l'azote final dans la terre, il est nécessaire que l'on déduise du poids initial celui des matières minérales fixées sur les plantes. Ce poids s'élève, dans le cas actuel, à

$$96^{gr},0 - 0,2 \text{ (cendres des graines)} = 95^{gr},8.$$

La terre dans laquelle on a dosé l'azote ci-dessus pesait donc :

$$3510 - 96 = 3414^{gr}.$$

Donc :

Azote final de la terre .... $3^{gr},606$.

La terre, envisagée isolément, a gagné, sous l'influence de la végétation de la vesce, en deux mois et demi, pour la totalité :

$$3,606 - 3,420 = 0^{gr},186 \text{ d'azote},$$

Ou, plus exactement, $0^{gr},171$, en déduisant les eaux d'arrosage et de pluie; cela fait en définitive un gain de 5,0 centièmes par rapport à l'azote total initial ;

Ou bien encore, par kilogramme brut, un gain de : $0^{gr},081$;

Soit 8,4 centièmes.

La différence de ces chiffres résulte de la matière minérale fixée sur la plante.

Pot n° 48. *Lupin*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	gr
	1,0062
	0,9854
Moyenne......	$0^{gr},9958$

Azote nitrique, pour la totalité du pot. Traces non dosables.

Le poids initial de la terre, diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante, est :

$$3510 - 103 = 3407^{gr}.$$

Donc

Azote final de la terre........... $3^{gr},396$

La terre, envisagée isolément, a perdu en 10 semaines la différence entre ce chiffre et $3^{gr},420$ (azote initial); soit $0^{gr},024$, perte évaluée un peu trop bas, en raison des apports dus à l'arrosage. En tenant compte de ceux-ci, la perte absolue s'élève à

$$-(0,024 + 0,012 \text{ arrosage}) = -0^{gr},036,$$

soit 1 centième.

Par kilogramme brut, la terre aurait gagné, au contraire, 2,2 centièmes; l'écart est dû à la matière minérale, fixée sur la plante. On reviendra sur ces chiffres, en discutant le gain total, dû à la terre et à la plante réunies.

Pot n° 49. *Jarosse*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	gr 1,0555
	1,0351
Moyenne......	$1^{gr},0453$

Azote nitrique pour la totalité du pot. Traces.

Poids initial de la terre, diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante :

$$3510 - 139 = 3371^{gr}.$$

Donc :

Azote final de la terre........... $3^{gr},524$

La terre, envisagée isolément, a gagné en 14 semaines :

$$0^{gr},104 - 0,018 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},086,$$

soit 2,5 centièmes ;

Ou par kilogramme brut : $0^{gr},071$;

Soit 7,3 centièmes.

Ce chiffre est supérieur au précédent, toujours à cause de la dose de matière minérale fixée sur la plante.

Pot n° 50. *Medicago* et plantes diverses. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,1303
	1,1099
Moyenne......	$1^{gr},1201$

Azote nitrique..................... Nul

Voici le poids initial de la terre, diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante :

$$3510 - 328 = 3182^{gr}.$$

Donc :

Azote final de la terre........... $3^{gr},564$

La terre, envisagée isolément, a gagné en 19 semaines :

$$0,144 - 0,025 \text{ (arrosage et pluie)} = 0^{gr},119,$$

soit 3,5 centièmes ;

Ou par kilogramme brut : $0^{gr},146$;

Soit 15 centièmes.

La différence de ces deux chiffres résulte du poids très considérable des cendres du végétal.

Pot n° 51. *Trèfle*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,0701
	1,0550
Moyenne......	$1^{gr},0625$

On a trouvé :

Azote nitrique, pour la totalité du pot. $0^{gr},0109$

Ainsi les nitrates subsistent, quoique diminués de moitié.

Voici le poids initial de la terre, diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante :

$$3510 - 107 = 3403^{gr}.$$

Donc :

Azote final de la terre .... $3^{gr},615$

La terre, envisagée isolément, a gagné en 11 semaines :

$$0,195 - 0,012 \text{ (arrosage et pluie)} = 0^{gr},183;$$

soit 5,3 centièmes.

Ou par kilogramme brut : $0^{gr},088$;

Soit 9 centièmes.

Pot n° 52. *Luzerne.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,0889
	1,1094
Moyenne......	$1^{gr},0991$

Azote nitrique.................. Traces

Le poids initial de la terre, diminué de celui des matières minérales fixées sur la plante :

$$3510 - 64 = 3446^{gr}.$$

Donc :

Azote final de la terre........... $3^{gr},788$

La terre, envisagée isolément, a gagné en 10 semaines :

$$0^{gr},346 - 0,025 \text{ (arrosage et pluie)} = 0^{gr},321;$$

soit 9,4 centièmes.

Ou par kilogramme brut : $0^{gr},1257$; soit 13 centièmes.

IV. (A. 3°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 47. *Vesce.* Le 27 juillet on a récolté les plantes. On a trouvé :

Plantes humides (partie aérienne).......	74gr,0
Racines et débris divers	137gr,05
	211gr,05

Plantes sèches (partie aérienne).	20gr,75	(28,04 centièmes)
Racines et débris divers secs....	110gr,2	(80,48 centièmes)
	132gr,95	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	gr 0,4864	2,35	2,70
Racines, etc	0,4184	0,38	2,70
	0gr,9048		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)	gr 18,0	89,12	gr 2,8	10,88
Racines, etc	17,0	15,54	93,2	84,46
	35gr,0		96gr,0	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a quintuplé; il est à peu près également réparti entre les racines et la partie aérienne.

Le poids de la matière organique a décuplé, avec une répartition analogue.

C'est le même rapport de l'azote à la matière organique que dans l'expérience faite sous abri avec la même espèce.

Les considérations diverses auxquelles celle-ci a donné lieu sont donc pareilles (*voir* p. 524, 525).

Pot n° 48. *Lupin*. Le 16 juillet, on fait la récolte. On a trouvé 19 pieds, pesant :

Plantes humides (partie aérienne)..	116gr,25
Racines et débris, etc..............	144gr,1
	260gr,35

Plantes sèches (part. aérien.).	gr 24,15	(20,77 centièmes)
Racines et débris secs, etc...	118,15	(81,92 centièmes)
	142gr,3	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (part. aérienne).	gr 0,2925	1,21	1,33
Racines, etc............	0,2373	0,20	1,36
	0gr,5298		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.).	gr 21,83	90,45	gr 2,32	9,55
Racines, etc....	17,45	14,64	100,7	85,36
	39gr,28		103gr,0	

L'azote de la plante s'est à peine accru, tandis que la matière organique a plus que quadruplé ; relation analogue à celle du lupin développé sous abri (p. 526).

Le gain d'azote sur la terre est également faible.

Le gain d'azote sur la plante est réparti à peu près également entre les deux portions.

Lupin en pleine terre. — Il a paru intéressant de comparer le développement de la plante à celui du lupin semé en plein champ, dans la même terre, à la même époque (14 mai), et recueilli le 19 juin 1888 (36 jours). A cet effet, on a fait l'analyse de 6 pieds de lupin, qui ont fourni par simple arrachage :

6 pieds humides..............	39gr,55	
» secs..................	5gr,85	(14,79 centièmes).
Azote en centièmes...........	3,75	
Cendres	13,8	
Matière organique..........	86,2	

Le dosage direct du carbone dans la plante sèche a fourni 41,8 centièmes; c'est-à-dire, en le rapportant au poids de la matière organique : 47 centièmes.

Pour comparer ces résultats avec ceux obtenus en pots, il convient de les rapporter au poids d'un seul pied. On a dès lors :

			Azote	
		Poids sec.	en poids.	en cent.
1 graine		0gr,472	0gr,0242	5,1
1 pied arraché en pleine terre le 19 juin		0gr,975	0gr,0366	3,75
1 pied en pot, le 27 juillet	partie aérienne	1gr,27	0gr,0191	1,21
	partie souterraine	6,22	0,0125	0,20
		7gr,49	0gr,0316	

		Matière organique.	Cendres.	Centièmes.
1 graine		0gr,455	0gr,017	3,6
1 pied arraché en pleine terre, le 19 juin		0gr,840	0gr,0135	13,8
1 pied en pot, le 27 juillet	partie aérienne	1gr,15	0gr,12	9,5
	partie souterraine	0gr,86	5gr,3	85,4
		2gr,01	5gr,42	

Ces nombres ne sont pas absolument comparables, parce que les pieds développés en pleine terre ont été simplement arrachés, la portion la plus fine des racines étant demeurée en terre. Le chevelu est d'ailleurs bien moins développé en pleine terre, où les racines plantées peuvent s'épanouir plus librement que dans un pot, où elles sont limitées par les parois du vase. En outre, l'expérience faite en pleine terre porte sur une durée moitié moindre, sur un développement moins avancé de la plante et sur une répartition plus disséminée des pieds.

Malgré ces différences, la comparaison des résultats a beaucoup d'intérêt; elle montre que l'enrichissement de la plante en azote, en pleine terre, n'a pas été beaucoup plus notable qu'en pot. En effet, cet élément s'est accru seulement de moitié en pleine terre, et d'un tiers en pot. La matière organique de la partie aérienne n'est pas non plus très différente dans les deux cas; la racine n'ayant acquis qu'un poids relatif peu considérable en pleine terre; la matière organique totale elle-même n'a guère que doublé en pleine terre. Les cendres y sont également fort abondantes, à cette période de la végétation.

Tous ces nombres montrent comment le lupin, dans sa première période, vit avec peu d'activité, même en pleine terre, et fixe peu d'azote et de carbone (*voir* p. 327). Ce n'est que plus tard que son développement est susceptible de se compléter.

Mais cette période ultérieure n'a pu être étudiée en pot, l'espace du vase étant trop étroit pour le nombre des graines mises en expérience.

Pot n° 49. *Jarosse*. Récolte le 20 août.

On a trouvé :

Plantes humides (partie aérienne).	59gr,0
Racines, etc.	217gr,7
	276gr,7

Plantes sèches (partie aérienne).	19gr,35	(32,79 centièmes)
Racines sèches..................	154gr,2	(70,83 centièmes)
	173gr,35	

	Azote		
		en centièmes	
	poids total.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plantes (partie aérienne).	0,2749	1,42	1,72
Racines, etc.	0,4229	0,22	2,64
	0gr,6958		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
	gr		gr	
Plantes (p. aér.).	16,0	82,65	3,35	17,35
Racines, etc....	18,8	12,10	135,44	87,90
	34gr,8		138gr,79	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a triplé, ayant passé de 0gr,233 à 0gr,696. Les racines en renferment près des deux tiers; cette répartition est analogue à celle de la jarosse du pot n° 42 (p. 527).

D'autre part, le poids de la matière organique a octuplé, et elle est à peu près également répartie entre la partie aérienne et la partie souterraine.

La richesse relative en azote dans la racine, rapportée à la matière organique, est presque double de ce qu'elle est dans la partie aérienne.

Le gain d'azote a porté à la fois sur la terre et sur la plante; mais principalement sur celle-ci, et surtout sur sa portion souterraine, laquelle a emmagasiné d'ailleurs un trentième de la matière minérale de la terre.

Tous ces résultats sont analogues à ceux qui ont été observés sous abri (p. 528) : ce qui leur donne le contrôle d'une expérience comparative.

Pot n° 50. *Medicago lupulina* et divers. Récoltée le 21 septembre.

On a trouvé :

Plantes humides (partie aérienne)....	98gr,3
Racines, débris, etc..................	440gr,7
	539gr,0

Plantes sèches (partie aérienne)..	28gr,7	(29,2 centièmes)
Racines, débris secs.............	349gr,1	(79,2 centièmes)
	377gr,8	

	Azote		
		en centièmes	
	poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plantes (partie aérienne).	0,7612	2,65	3,09
Racines, etc.	0,5997	0,175	1,50
	1gr,3609		

	Matière organique		Cendres	
	poids total.	en centièmes.	poids total.	en centièmes.
	gr		gr	
Plantes (p. aér.).	24,6	86,0	4,1	14,0
Racines, etc.	24,9	7,4	324,2	92,6
	49gr,5		328gr,3	

Le poids absolu de l'azote de la plante est devenu quinze fois aussi considérable, ayant passé de 0gr,091 à 1gr,361. Il est réparti presque également entre les portions aérienne et souterraine.

La matière organique est devenue 40 fois aussi grande, et elle est répartie de même.

La richesse relative en azote, rapportée à la matière organique, est double dans la portion aérienne.

Le gain d'azote porte à la fois sur la terre et sur la plante, principalement sur cette dernière ; la proportion de matière minérale fixée sur les racines formant presque le dixième de la terre.

Voir l'expérience parallèle sous abri, Pot n° 43, p. 529.

Pot n° 51. *Trèfle.* Récolté le 30 juillet. On a trouvé :

Plantes humides (partie aérienne)......	99gr,8
Racines, débris, etc.	113gr,3
	213gr,1

Plantes sèches (partie aérienne).	42gr,55	(42,65 centièmes)
Racines, débris secs.	89gr,15	(78,68 centièmes)
	131gr,70	

	Azote		
		en centièmes	
	poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plantes (partie aérienne).	0,1562	0,37	0,92
Racines, etc	0,1622	0,48	2,17
	0gr,3184		

	Matière organique		Cendres	
	poids total.	en centièmes.	poids total.	en centièmes.
	gr		gr	
Plantes (p. aér.).	17,02	40,0	25,53	60,0
Racines, etc....	7,43	8,2	81,72	91,8
	24gr,45		107gr,25	

Le poids absolu de l'azote de la plante a presque triplé (0gr,318, au lieu de 0gr,118); il est également réparti entre les deux portions.

La matière organique est devenue 16 fois aussi forte.

La richesse relative en azote, rapportée à la matière organique, est plus que double dans les racines. Le gain d'azote a porté surtout sur la terre.

Voir l'expérience pot n° 44, p. 531.

Pot n° 52. *Luzerne*. 1re récolte, 6 août; 2e et dernière récolte, le 22 septembre. On a trouvé :

	gr
Plante humide (partie aérienne) (1re récolte)...	18,50
Plante humide » (2e récolte)....	36,7
Racines, débris, etc...........................	131,9
	187gr,10

	gr	
Plante sèche (partie aér.) (1re récolte).	5,5	(29,7 centièmes)
Plante sèche » (2e récolte)..	12,4	(33,78 centièmes)
Racines, débris secs, etc...............	86,9	(65,88 centièmes)
	104gr,8	

	Azote		
		en centièmes	
	poids total.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plante (p. aér.) (1re récolte)	0,1135	2,06	2,4
» » (2e récolte)	0,3579	2,9	3,4
Racines, etc.	0,7299	0,84	2,9
	1gr,2013		

	Matière organique		Cendres	
	poids total.	en centièmes.	poids total.	en centièmes.
Plante (partie aér.)	gr		gr	
(1re récolte).....	4,8	87,4	0,70	12,6
» (2e récolte).	10,6	85,6	1,82	14,4
Racines, etc	25,4	29,2	61,5	70,8
	40gr,8		64gr,02	

Le poids absolu de l'azote de la plante est devenu 15 fois aussi fort, ayant passé de 0gr,084 à 1gr,201. Il est triple dans la 2e récolte de ce qu'il est dans la 1re; enfin il est double dans les racines du poids de l'azote contenu dans la partie aérienne de la 2e récolte.

La matière organique est devenue 30 fois aussi considérable.

La richesse relative en azote, rapportée à la matière organique, est la plus forte dans la 2e récolte; elle n'y surpasse pas beaucoup, d'ailleurs, celle des racines.

On peut comparer ces résultats avec ceux de l'expérience parallèle faite sous abri (pot n° 45, p. 32).

Elles conduisent à insister pareillement sur la diversité du développement dans les espèces de Légumineuses.

V. — (A. 3°). *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées à l'air libre, avec la terre de l'enclos* ($0^{gr},974$ d'azote par kilogramme sec), *à partir du* 11 *mai* 1888.

(Surface des pots : 282^{cq}. Profondeur de la terre : 18^{cm} environ).

		Pot n° 47.	Pot n° 48.	Pot n° 49.	Pot n° 50.	Pot n° 51.	Pot n° 52.
		Vesce.	Lupin.	Jarosse.	*Medicago lupulina.*	Trèfle.	Luzerne.
Durée de la culture		11 semaines.	10 semaines.	14 semaines.	19 semaines.	11 semaines.	19 semaines.
État initial.	Terre	3,4197	3,4197	3,4197	3,4197	3,4197	3,4197
	Graine	0,1890	0,4850	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Arrosage et pluie	0,0123	0,0123	0,0183	0,0246	0,0123	0,0246
		$3^{gr},6210$	$3^{gr},9170$	$3^{gr},6708$	$3^{gr},5354$	$3^{gr},5501$	$3^{gr},5298$
État final.	Terre	3,607	3,396	3,524	3,564	3,615	3,788
	Plante	0,905	0,530	0,696	1,361	0,318	1,201
	Somme	$4^{gr},512$	$3^{gr},926$	$4^{gr},220$	$4^{gr},925$	$3^{gr},933$	$4^{gr},989$
		3,621	3,917	3,671	3,535	3,550	3,530
	Gain	$0^{gr},891$	$0^{gr},009$	$0^{gr},551$	$0^{gr},390$	$0^{gr},383$	$1^{gr},459$
		c'est-à-dire 24,6 cent.	c'est-à-dire 0,23 cent.	c'est-à-dire 15,0 cent.	c'est-à-dire 11 cent.	c'est-à-dire 10,8 cent.	c'est-à-dire 41,3 cent.

Toutes ces expériences ont donné un gain. Le lupin seul a été à la limite, s'étant mal développé, ainsi qu'il résulte des analyses ci-dessus (*voir* p. 527 et 546).

Le gain surpasse en général celui observé en vase clos (p. 513); mais il est du même ordre que pour les expériences faites sous abri, les apports dus à la pluie ayant peu modifié le phénomène (p. 533). Le gain a été maximum avec la luzerne, sans abri (41,3 centièmes), comme sous abri (37,5 centièmes).

Les observations générales relatives au gain fait par la terre, par la plante, enfin par les racines sont semblables à celles de la page 534.

B. — Terre de la terrasse avec végétation.

B. 1°. — Sous cloche.

Les dispositions adoptées ont été décrites en parlant de la terre précédente (p. 457, 458 et A. 1°, p. 497). La terre actuelle en diffère, parce que sa richesse en azote est presque double (1^{gr},655 au kilogramme, au lieu de 0^{gr},974); la richesse en carbone organique (22^{gr},3 par kilogramme) et en matière organique (50^{gr}) est analogue, etc. (*voir* p. 439).

Deux expériences ont été faites : le n° 71 avec le lupin, le n° 72 avec la vesce, parallèlement avec le n° 70, où l'on a opéré sur la terre nue, également sous cloche.

Pot n° 71. *Lupin*. Du 12 mai au 11 juin 1888.

	Terre	3600^{gr}
c'est-à-dire		
	Terre sèche........	3385
	Eau................	215
		3600^{gr}

Elle renfermait, par kilogramme sec :

Azote .... 1^{gr},6555

soit, pour la terre du pot entier :

Azote............. $5^{gr},6025$

On y a trouvé, à ce moment :

Azote nitrique total. $0^{gr},0737$

On y a semé 20 graines de lupin, pesant :

$10^{gr},16$, humide; $9^{gr},5$, sec,

et renfermant :

	gr
Azote total	0,4908
Carbone............	4,25
Matière organique...	9,20
Cendres............	0,350

On a donc, pour l'azote initial du pot tout entier, terre et graines réunies :

$$5,6025 + 0,4908 = 6^{gr},0933.$$

Voici la marche de l'expérience :

Le 18 mai, la plante commence à sortir de terre. On introduit un peu d'acide carbonique.

Le 21, la terre est soulevée et cassée par places; les feuilles apparaissent.

Le 25 mai, plante en bon état, haute de 12^{cm} à 15^{cm}; 3 feuilles vertes; 17 pieds bien venus, 1 chétif.

Le 31, tiges très allongées. L'analyse des gaz donne, en centièmes du volume :

CO^2...............	5,0
O..................	17,0
Az................	78,0

Le 2 juin, il y a 5 feuilles vertes. On introduit 2^{lit} d'acide carbonique.

Le 4 juin, les plantes dépérissent.

Le 8, moisissures; plusieurs pieds retombent sans force.

L'atmosphère renferme, en centièmes du volume :

CO^2..............	10,0
O.................	14,0
Az..............	76,0

Le 11 juin, les plantes étant mourantes, on arrête l'expérience.

La terre contient à ce moment, pour 1kg sec :

Azote..............	1,7844
»	1,7921
Moyenne......	1gr,7882

La terre de la totalité du pot renferme alors, en déduisant les matières minérales de la plante :

3,385 — 7,5 (cendres de la plante) = 3377gr,5

et elle contient en azote un poids total de

6gr,027 (azote final de la terre).

L'azote nitrique final est 0gr,1594, c'est-à-dire qu'il a doublé. Il y a donc eu nitrification notable.

On a trouvé à la fin 17 pieds, morts et retombants, pesant :

	Poids humide.	Poids sec.	
	gr		
Partie aérienne.......	38,90	4,80	(12,34 centièmes)
Racines, débris, etc...	10,20	7,85	(76,94 centièmes)
	49gr,10	12gr,65	

Ils contiennent :

	Azote total.	Azote en centièmes du poids total.	Azote en centièmes de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)...	0,3435	7,2	9,5
Racines, etc...............	0,0888	1,13	5,9
	0gr,4323		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie aérienne).	3,6	75,7	1,2	24,3
Racines, etc.	1,55	20,0	6,3	80,0
	$5^{gr},15$		$7^{gr},5$	

Le poids total de l'azote final est dès lors :

Terre	6,027
Plante	0,432
	$6^{gr},459$
Le poids initial étant	6,093
Il y a gain absolu sur l'azote...	$0^{gr},366$

soit 5,7 centièmes pour le système complet.

Ce gain a porté entièrement sur la terre, qui a gagné $0^{gr},425$,

C'est-à-dire 7,6 centièmes pour le poids total,

Et 8,0 centièmes pour 1^{kg} de terre sèche.

Mais la plante a perdu $0^{gr},0585$,

Soit un huitième de son azote initial.

Elle a perdu aussi près de la moitié de sa matière organique : ce qui explique l'enrichissement de l'atmosphère final en acide carbonique, dont la proportion a été trouvée à la fin à peu près double de celle que l'on avait introduite (*voir* p. 506 et 512).

En tous cas, il y a eu gain d'azote sur la terre, précisément comme avec la terre nue (p. 460, 463, 465) ; ce qui montre bien que l'azote est fixé sur la terre, avant de passer à la plante : ce dernier passage ayant lieu seulement pendant la période ultérieure de la végétation. Mais celle-ci, au début, porte uniquement sur les matériaux primitifs de la graine.

Pot n° 72. *Vesce.* Du 12 mai au 1er juillet 1888.

On avait ensemencé d'abord avec des graines de luzerne (*voir* p. 587); mais celle-ci ne s'étant pas déve-

loppée, le 22 mai, on a ouvert la cloche et on a semé de nouveau des graines de vesce.

La terre initiale pesait : $3^{kg},791$; c'est-à-dire :

Terre sèche............	3,385
Eau....................	406
	$3^{kg},791$

Elle renfermait, par kilogramme sec : $1^{gr},6555$ d'azote; c'est-à-dire, pour la terre du pot entier : $5^{gr},6025$ d'azote.

On y a trouvé, à ce moment initial :

Azote nitrique total... $0^{gr},0737$

On a semé d'abord des graines de luzerne (750 environ), pesant à l'état sec : $1^{gr},39$; puis, ainsi qu'il vient d'être dit, des graines de vesce (93), pesant à l'état sec : $3^{gr},60$.

L'ensemble pesait $5^{gr},99$ (sec) et contenait :

	En poids.	En centièmes.
	gr	
Azote................	0,2735	5,5
Matière organique....	4,68	93,6
Cendres..............	0,316	6,4

On a donc, dans ce pot :

Azote initial du système... $5,6025 + 0,2735 = 5^{gr},876$

Voici la marche de l'expérience :

Le 16 mai, les plantes (luzerne) percent la terre. On introduit 200^{cc} d'acide carbonique.

Le 18 mai, elles se couchent. 1^{lit} d'acide carbonique.

Le 21 mai, elles sont à peu près mortes.

Le 22, on ouvre la cloche; on sème de la vesce.

Le 26, la germination se manifeste.

Le 31, longues tiges avec folioles vertes. On introduit 1^{lit} d'acide carbonique.

Le 8 juin, les feuilles ont grandi ; elles s'appliquent contre le verre, du côté éclairé. La plante va bien.

Composition des gaz de l'atmosphère, en centièmes du volume :

CO^2	5,5
O.	19,0
Az	75,5

Le 19 juin, quelques feuilles jaunissent.

Composition des gaz, en centièmes du volume :

CO^2	5,0
O.	18,5
Az.	76,5

Ainsi l'acide carbonique n'a pas été absorbé; ou bien il y a eu compensation en ce qui le concerne (*voir* p. 506).

Le 25 juin, les moisissures apparaissent.

Le 28, dépérissement.

Le 1er juillet, on met fin à l'expérience. Les feuilles sont restées très petites.

La terre renferme alors, pour 1kg sec :

Azote	1,8276
»	1,8328
Moyenne...	1gr,8302

ce qui fait un gain apparent de

$$1,8302 - 1,6555 = 0^{gr},1747,$$

ou 10,6 centièmes.

Le gain réel s'évalue d'après le poids de la terre, cendres des plantes déduites, soit 3385 — 16,4 = 3568gr,6; ce qui fait pour l'azote réel : 6gr,165. En en retranchant 5gr,6025, il reste un gain de 0gr,653,

C'est-à-dire 10,0 centièmes d'azote gagnés par la terre.

L'azote nitrique final monte à 0gr,1492, c'est-à-dire qu'il a doublé.

Voici maintenant ce qui est relatif au végétal :

	Humide.	Sec.	
	gr		
Plantes (partie aérienne)..	14,70	5,90	(40,1 centièmes)
Racines, etc...............	16,70	14,90	(89,2 centièmes)
	31gr,40	20gr,80	

	Azote		
		en centièmes	
	total.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)..	0,1368	2,32	4,9
Racines, etc..............	0,0896	0,60	5,6
	0gr,2264		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie aérienne).	2,8	46,0	3,1	34,0
Racines, etc...........	1,6	11,8	13,3	88,2
	4gr,4		16gr,4	

Le poids total de l'azote final du système est dès lors :

	gr
Terre..................	6,165
Plantes...	0,226
	6gr,391
Azote initial...........	5,876
Gain.......	0gr,515

soit : 8,8 centièmes.

Ce gain a porté entièrement sur la terre;

Les plantes, au contraire, ont perdu

$$0,2735 - 0,2264 = 0^{gr},0471\ ;$$

soit un sixième de l'azote initial ; résultat semblable à celui

du pot n° 71 (p. 555). Les plantes ont perdu aussi une certaine partie de leur matière organique (soit 0gr, 28).

Ainsi la terre gagne, même en présence de la plante, lorsque celle-ci ne réussit pas à dépasser un certain terme de son développement; terme auquel elle commencerait à prendre de l'azote à la terre et du carbone à l'acide carbonique de l'atmosphère. Ce gain coïncide avec l'existence d'une nitrification sensible, précisément comme avec la terre nue (p. 469 et 554).

(B. 1°). *Équation générale de l'azote, dans les cultures exécutées sous cloche, avec la terre de la terrasse* (1gr, 655 azote par kilogramme sec), *à partir du* 12 *mai* 1888.

(Surface des pots, 282cq; profondeur, 18cm environ.)

Durée		6 semaines	7 semaines
		Pot n° 71. Lupin.	Pot n° 72. Vesce.
		gr	
État initial.	Terre	5,6025	5,6025
	Graine	0,4908	0,2735
	Somme	6gr, 0933	5gr, 8760
État final.	Terre	6,027	6,165
	Plante	0,432	0,226
	Somme	6gr, 459	6gr, 391
Gain		0gr, 366	0gr, 515
C'est-à-dire		5,7 centièmes	8,8 centièmes

Il y a gain dans les deux cas, et ce gain a eu lieu par la terre; la plante n'ayant pas atteint dans son développement la limite à laquelle elle commence à fixer l'azote et le carbone tirés du dehors (*voir* p. 513).

B. 2°. — Terre de la terrasse, avec végétation, à l'air libre, sous abri transparent.

Mêmes dispositions qu'aux p. 465 et 514. 6 expériences (pots 57 à 62), avec la vesce, le lupin, la jarosse, le *Medicago lupulina*, le trèfle et la luzerne.

Elles ont été commencées toutes le 12 mai et terminées à des époques différentes, comprises entre le 19 juillet et le 15 octobre (*voir* A. 2°, p. 518 et 537).

I. — (B. 2°). ÉTAT INITIAL.

Terre. — Chaque pot renfermait, au début, $3^{kg},791$ de terre, c'est-à-dire:

Terre sèche....................	$3^{kg},385$
Eau............................	0, 406 (12 centièmes)

Cette terre contient

Azote ($1^{gr},655$ par kilogr.).....	$5^{gr},6025$

On trouve

Azote nitrique................	$0^{gr},0737$

L'incinération de cette terre laisse 92,8 centièmes; elle renfermait par kilogramme : C organique $= 22^{gr},3$, c'est-à-dire, matière organique : 50^{gr} environ.

Le *poids et la composition des graines* sont les mêmes que dans le Tableau A. 3° (p. 536), à des variantes insignifiantes près.

Le Tableau suivant indique la *durée* de chaque expérience et la *dose d'azote ammoniacal apportée par les eaux d'arrosage :*

	gr
Pot n° 57. Vesce (du 12 mai au 26 juillet, 75 jours)....	0,0030
Pot n° 58. Lupin (du 12 mai au 21 juillet, 70 jours)...	0,0030
Pot n° 59. Jarosse (du 12 mai au 24 août, 103 jours)...	0,0057
Pot n° 60. *Medicago* (du 12 mai au 15 octobre, 155 jours).	0,0096
Pot n° 61. Trèfle (du 12 mai au 19 juillet, 68 jours)....	0,0030
Pot n° 62. Luzerne (du 12 mai au 27 septembre, 137 jours)	0,0096

(B. 2°). ÉTAT FINAL.

II. — (B. 2). *État des plantes au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 57. *Vesce*. Plantes en bon état; quelques pieds en fleurs; racines puissantes et couvertes de nombreux tubercules.

Pot n° 58. *Lupin*. 16 pieds en bon état, dont 14 en fleurs; la floraison touche à son terme. Quelques feuilles jaunes dans le bas. Tubercules des racines peu nombreux.

Pot n° 59. *Jarosse*. Plantes jaunissantes. Racines pourvues de tubercules.

Pot n° 60. *Anthyllis vulneraria* et *Medicago lupulina* mélangées; les dernières avec fleurs et graines. Racines vigoureuses, fines, pourvues de tubercules. On a fait deux récoltes : l'une le 8 août, l'autre le 15 octobre.

Pot n° 61. *Trèfle*. Pas de fleurs. Feuilles jaunes à la partie inférieure. Tubercules sur les racines.

Pot n° 62. *Luzerne*. Plantes en bon état, sans fleurs. Racines pivotantes, très puissantes, chargées de tubercules. On a fait deux récoltes, dont la première le 8 août; la deuxième le 27 septembre.

III. — (B. 2°). *Composition finale de la terre.*

Pot n° 57. *Vesce*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,7746
	1,7592
Moyenne.....	$1^{gr},7669$

Gain apparent pour 1 kilogr. : $0^{gr},1118$;
Ou 6,8 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité du pot........ $0^{gr},0013$

Les nitrates subsistent donc, quoique consommés presque entièrement par la végétation.

Pour évaluer le gain réel en azote fait par la terre, il faut déduire les matières minérales fixées sur la plante, ce qui ramène le poids final de la terre à :

$$3385 - 125 = 3260^{gr},$$

renfermant $5^{gr},762$ azote. Le gain réel de la terre (arrosage et pluie déduits) est donc :

$$5,762 - 5,6025 - 0,003 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},1565;$$

soit 2,7 centièmes.

Pot n° 58. *Lupin*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,7820
	1,7665
Moyenne.....	$1^{gr},7742$

Gain apparent pour 1 kilogr. : $0^{gr},1191$; ou 7,2 centièmes.

Azote nitrique final pour la totalité.......... $0^{gr},0549$

soit les deux tiers des nitrates initiaux.

La terre finale représente :

$$3385 - 27 = 3358^{gr},$$

renfermant $5^{gr},960$ d'azote. Le gain réel de la terre (arrosage déduit) est :

$$5,960 - 5,6025 - 0,003 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},3545,$$

soit 6,3 centièmes.

Pot n° 59. *Jarosse*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,7451
	1,7551
Moyenne.....	$1^{gr},7501$

Gain apparent pour 1 kilogr. : $0^{gr},095$;

Soit 5,1 centièmes.

Il ne reste que des traces de nitrates.

La terre finale représente :

$$3385 - 42 = 3343^{gr},$$

renfermant $5^{gr},851$ d'azote.

Gain réel de la terre :

$$5,851 - 5,6015 - 0,0057 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},2428,$$

soit 4,3 centièmes.

Pot n° 60. *Vulnéraire* et *Medicago lupulina*. La terre a fourni pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,8688
	1,8976
Moyenne.....	$1^{gr},8832$

Gain apparent pour 1 kilogr. : $0^{gr},2281$;

Ou 13,8 centièmes.

Azote nitrique final........................... Traces.

La terre finale représente :

$$3385 - 10 = 3375^{gr},$$

renfermant : Azote $= 6^{gr},350$.

Gain réel de la terre :

$$6,350 - 5,6025 - 0,0096 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},738,$$

soit 13,2 centièmes.

Pot n° 61. *Trèfle*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,8300
	1,8300
Moyenne.....	$1^{gr},8300$

Gain apparent pour 1 kilogr. : $0^{gr},1745$;

Ou 10,6 centièmes.

Il reste :

Azote nitrique pour la totalité .... $0^{gr},0191$;

ce qui montre que la végétation n'a pas fait disparaître la totalité des nitrates.

La terre finale représente :

$$3385 - 21 = 3364^{gr},$$

renfermant : Azote $= 6^{gr},1558$.

Gain réel de la terre :

$$6,1558 - 5,6025 - 0,0030\,(\text{arrosage}) = 0^{gr},5503,$$

soit 9,8 centièmes.

Pot n° 62. *Luzerne*. La terre a fourni, pour 1 kilogr. sec :

	Azote.
	1,9146
	1,9354
Moyenne.....	$1^{gr},9250$

Gain apparent pour 1 kilogr, : $0^{gr},2695$;
Ou 16,3 centièmes.

Il reste :

Azote nitrique .... $0^{gr},0035$

La terre finale représente :

$$3385 - 34 = 3351^{gr},$$

renfermant : Azote $= 6^{gr},450$.

Gain réel de la terre :

$$6,450 - 5,6025 - 0,0096\,(\text{arrosage}) = 0^{gr},838,$$

soit 15 centièmes.

IV. — (B. 2°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 57. *Vesce*. Le 26 juillet, récolte.

On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes humides (partie aérienne)	68,45 gr	23,45 gr	(34,25 centièmes)
Racines, débris, etc..	153,15	131,50	(85,86 centièmes)
	221gr,60	154gr,95	

	Azote en poids.	Azote en centièmes du poids total.	Azote en centièmes de la matière organique.
Plantes (partie aérienne) .	0,3757	1,60	2,6
Racines, etc	0,4320	0,33	2,8
	0gr,8077		

	Matière organique en poids.	Matière organique en centièmes.	Cendres en poids.	Cendres en centièmes.
Plantes (part. aér.)	14,5	70,4	8,9	29,6
Racines, etc	15,5	11,7	116,0	88,3
	30gr,0		124gr,9	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a passé de 0gr,189 à 0gr,808; c'est-à-dire qu'il a plus que quadruplé : il est réparti presque également entre la portion aérienne et la portion souterraine.

Le poids de la matière organique est devenu 9 fois aussi grand.

Ce sont à peu près les mêmes rapports que dans les expériences n° 40 (p. 524) et n° 47 (p. 543) de la série A, auxquelles je renverrai pour les autres déductions.

Pot n° 58. *Lupin.* Le 21 juillet, récolte.

On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes humides (partie aérienne)............	113,4	24,7	(21,8 centièmes)
Racines, etc...........	46,05	30,0	(65,1 centièmes)
	159gr,45	54gr,7	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,3622	1,47	1,74
Racines, etc	0,1461	0,41	2,0
	0gr,5083		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.).	20,8	84,1	4,0	15,9
Racines, etc	7,4	24,6	22,6	75,4
	28gr,2		26gr,6	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a à peine augmenté (0gr,508, au lieu de 0gr,485) ; la partie souterraine n'en contenant que le quart à peu près. La matière organique a cependant triplé.

Ces résultats sont analogues à ceux du n° 41 (p. 526), où l'azote de la plante avait même diminué, et du n° 48 (p. 544) de la série A, où l'azote s'était légèrement accru. On y renverra le lecteur.

Pot n° 59. *Jarosse*. Récolte le 24 août.

On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes humides (part. aér.)	52,6	21,5	(40,9 centièmes)
Racines, etc	79,5	59,4	(74,7 centièmes)
	132gr,1	80gr,9	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,2041	0,95	1,28
Racines, etc	0,3104	0,52	1,36
	0gr,5145		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.).	16,0	74,2	5,5	25,8
Racines, etc	22,9	38,6	36,5	61,4
	38gr,9		42gr,0	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a plus que doublé, ayant passé de 0gr,233 à 0gr,514; la portion souterraine en renferme les $\frac{3}{5}$. Le poids de la matière organique est devenu 9 fois aussi grand; elle prédomine aussi pour la portion souterraine.

On comparera ces résultats avec ceux du n° 42 (p. 528) et du n° 49 (p. 547) de la série A, qui sont analogues.

Pot n° 60. *Medicago lupulina* et *Vulnéraire*, etc. Première récolte le 8 août; seconde récolte le 15 octobre.

On a trouvé :

		Sèche.	
Plantes humides (p. aér.),			
1re récolte.	38,25	12,15	(31,8 centièmes)
» » 2e récolte.	78,55	23,3	(29,6 centièmes)
Racines, etc.............	31,40	18,1	(57,6 centièmes)
	148gr,20	53gr,55	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes, etc. (part. aér.),			
1re récolte..	0,2427	2,0	2,3
» 2e récolte..	0,7469	3,2	3,7
Racines, etc	0,3474	1,9	3,0
	1gr,3390		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (partie. aér.),				
1re récolte..	10,5	86,6	1,6	13,4
» 2e récolte..	21,4	91,9	1,9	8,1
Racines, etc.........	11,4	63,9	6,7	36,1
	43gr,3		10gr,2	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a passé de 0gr,091 à 1gr,34, c'est-à-dire qu'il est devenu 15 fois aussi fort; celui de la matière organique a passé de 1gr,3 à 4gr,33 : suivant la même proportion.

L'azote de la partie souterraine forme le tiers des 2 récoltes réunies pour la partie aérienne.

Ces résultats sont du même ordre que ceux du n° 43 (p. 529) et du n° 50 (p. 548) de la série A, auxquels on renverra le lecteur pour plus de développements.

Pot n° 61. *Trèfle*. Récolte le 19 juillet. On a trouvé :

		Sèche.	
Plantes humides (p. aér.)..	62,2	21,05	(33,8 centièmes)
Racines, etc.............	25,8	14,25	(55,2 centièmes)
	88gr,0	35gr,3	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,1191	0,57	1,12
Racines, etc	0,0640	0,45	1,7
	0gr,1831		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.).	10,6	50,4	10,4	49,6
Racines, etc	3,7	26,4	10,5	73,6
	14gr,1		20gr,9	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a passé de 0gr,118 à 0gr,183 ; c'est-à-dire qu'il a augmenté seulement de moitié.

Le poids de la matière organique a monté de 1gr,4 à 14gr,1, c'est-à-dire qu'il a décuplé.

La répartition de l'azote est celle d'un tiers dans la racine, les deux tiers dans la partie aérienne.

Ces résultats sont analogues à ceux de la série A, nos 44 (p. 530) et 51 (p. 549). On y renverra pour plus de détails.

Pot 62. *Luzerne*. 1re récolte le 8 août; 2e récolte le 27 septembre. On a trouvé :

Plantes humides (p. aér.).			
1re récolte.	21,05	7,55	(34,9 centièmes)
» 2e récolte..	41,9	12,6	(30,1 »)
Racines, etc.	92,75	48,05	(51,8 »)
	155gr,70	68gr,20	

	Azote		
		en centièmes	
	poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne),			
1re récolte...	0,1286	1,7	2,1
» 2e récolte...	0,3948	3,1	4,1
Racines, etc.	0,4142	0,86	1,5
	0gr,9376		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.), 1re récolte.	6,15	81,5	1,4	18,5
Plantes, etc. (2e récolte)	9,5	75,2	13,1	24,8
Racines, etc.	28,15	58,6	19,9	41,4
	43gr,80		34gr,4	

Le poids absolu de l'azote de la plante a plus que décuplé.

Le poids de la matière organique est devenu 25 fois aussi fort.

Les racines renferment près de la moitié de l'azote total. Résultats analogues à ceux de la série A, n° 45 (p. 532) et n° 52 (p. 550). On y renverra le lecteur, en rappelant également les diversités considérables observées dans le mode de développement des espèces de Légumineuses.

V. (B. 2°.) — *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées à l'air libre, sous abri transparent, avec la terre de la terrasse* ($1^{gr},655$ d'azote par kilogramme sec), *à partir du* 12 *mai* 1888.

Surface des pots : 282^{cq}. Profondeur : 18^{cm} environ.

		Pot n° 57. Vesce.	Pot n° 58. Lupin.	Pot n° 59. Jarosse.	Pot n° 60. *Medicago lupulina.*	Pot n° 61. Trèfle.	Pot n° 62. Luzerne.
Durée de la culture........		11 semaines.	10 semaines.	15 semaines.	23 semaines.	12 semaines.	20 semaines.
État initial.	Terre........	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025
	Graine... ...	0,1890	0,4850	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Arrosage.....	0,0030	0,0030	0,0057	0,0096	0,0030	0,0096
	Somme	$5^{gr},7945$	$6^{gr},0905$	$5^{gr},8410$	$5^{gr},7032$	$5^{gr},7236$	$5^{gr},6966$
État final..	Terre........	5,7620	5,9600	5,8510	6,3500	6,1558	6,4500
	Plante.......	0,8077	0,5083	0,5145	1,3390	0,1831	0,9376
	Somme....	$6^{gr},5697$	$6^{gr},4683$	$6^{gr},3655$	$7^{gr},6890$	$6^{gr},3389$	$7^{gr},3876$
	Gain.......	$0^{gr},7752$	$0^{gr},3778$	$0^{gr},5245$	$1^{gr},9858$	$0^{gr},6153$	$1^{gr},6910$
	C'est-à-dire	13,4 cent.	6,2 cent.	9,0 cent.	34,8 cent.	10,8 cent.	28,4 cent.

Il y a eu fixation d'azote dans tous les cas; elle a eu lieu à la fois par la terre et sur la plante.

Le lupin est toujours celui qui fixe le moins d'azote (*voir* p. 527 et 546 et A. 3°, p. 552); la luzerne donne lieu au contraire à une très forte fixation d'azote.

On s'en référera encore aux conclusions des séries (A. 2°, p. 534, et A. 3°, p. 552).

B. 3°. — Terre de la terrasse, avec végétation, à l'air libre, sans abri.

Mêmes dispositions qu'aux pages 472 et 535. 6 expériences (pots n°s 64 à 69), avec les mêmes plantes (p. 560), commencées le 12 mai et terminées à des époques comprises entre le 19 juillet et le 20 octobre.

I. (B. 3°). État initial.

Terre. — Chaque pot renfermait $3^{kg},791$ de terre, c'est-à-dire :

Terre sèche	$3^{kg},385$	(12 centièmes)
Eau	$0^{kg},406$	
	$3^{kg},791$	

Il contenait :

Azote ($1^{gr},635$ par kilogr.)	$5^{gr},6025$

On y a trouvé :

Azote nitrique	$0^{gr},0737$

L'incinération laisse 92,8 centièmes.

La terre contient par kilogramme $22^{gr},3$ de carbone organique, soit environ 50^{gr} de matière organique.

Le poids et la composition des *graines* sont les mêmes que dans le Tableau (A. 3°) de la page 536.

Le Tableau suivant indique la *durée* de chaque expérience et la dose d'azote apportée, tant par les *arrosages* que par la pluie (*voir* p. 466, 474 et 537).

	Durée.	Arrosages.	Pluie.	Somme.	Eau de drainage (perte d'azote nitrique).
		gr	gr	gr	
Pot n° 64. Vesce........	Du 12 mai au 26 juillet.... ...	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 65. Lupin.........	» 21 juillet........	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 66. Jarosse.......	» 24 août..... ...	0,0042	0,0147	0,0189	»
Pot n° 67. Vulnéraire....	» 20 octobre.......	0,0096	0,0171	0,0267	»
Pot n° 68. Trèfle........	» 19 juillet........	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 69. Luzerne.......	» 22 septembre....	0,0160	0,0096	0,0256	—0gr,0196

(B. 3°). ÉTAT FINAL.

II. — (B. 3°). *État des plantes, au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 64. *Vesce*. Plantes en bon état. Quelques pieds en fleurs. Racines puissantes avec nombreux tubercules.

Pot n° 65. *Lupin*. Plantes en bon état. 13 pieds en fleurs sur 16; fin de la floraison. Quelques feuilles jaunes dans le bas.

Pot n° 66. *Jarosse*. Plantes jaunissantes. Tubercules sur les racines.

Pot n° 67. 1 pied de *Vulnéraire* assez fort et 2 autres pieds vigoureux, 1 pied de plantain, 1 pied de mouron rouge. Pas de *Medicago lupulina*. Racines de vulnéraire puissantes et garnies de tubercules.

Pot n° 68. *Trèfle*. Pas de fleurs. Plantes jaunes à la partie inférieure. Beaucoup de tubercules sur les racines.

Pot n° 69. *Luzerne*. Le 8 août, on coupe la partie verte avec des ciseaux. Le 27 septembre, on met fin à l'expérience. Plantes en bon état. 1 pied en fleurs. Racines pivotantes, très puissantes, avec nombreux tubercules.

III. — (B. 3°). *Composition finale de la terre.*

Pot n° 64. *Vesce*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,7529
	1,7634
Moyenne.....	$1^{gr},7581$

Gain apparent pour 1^{kg} : $0^{gr},1026$, ou 6,2 centièmes.

Azote nitrique, pour la totalité.............. $0^{gr},0017$

Les nitrates ont donc été consommés presque entièrement par la plante.

Le poids initial de la terre sèche, diminué des matières minérales fixées sur la plante, est :

$$3385 - 112 = 3273^{gr},$$

renfermant $5^{gr},757$ d'azote.

Le gain réel de la terre en azote, en déduisant en outre l'arrosage et la pluie, est :

$$5,757 - 5,6025 - 0,0123 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},142,$$

soit 2,5 centièmes.

Pot n° 65. *Lupin.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7940
	1,7888
Moyenne.....	$1^{gr},7914$

Gain apparent pour 1^{kg} : $0^{gr},136$;
Ou 8,2 centièmes.

Azote nitrique, pour la totalité .... $0^{gr},0109$

Les nitrates ont donc diminué, sans être entièrement absorbés par la végétation.

Le poids final de la terre est :

$$3385 - 18 = 3367^{gr},$$

renfermant $6^{gr},032$ d'azote.

Gain réel de la terre :

$$6,023 - 5,6025 - 0,0123 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},417$$

ou 7,5 centièmes.

Pot n° 66. *Jarosse.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7526
	1,7425
Moyenne.....	$1^{gr},7475$

Gain apparent pour 1^{kg} : $0^{gr},092$; ou 5,6 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité.............. $0^{gr},0020$

c'est-à-dire que les nitrates ont presque disparu.

Le poids final de la terre doit être réduit ici dans une forte proportion, à cause de la dose considérable de matières minérales fixées sur les racines. On le trouve en effet égal à

$$3385 - 349 = 3036^{gr},$$

renfermant $5^{gr},306$ d'azote.

La terre semblerait donc avoir perdu :

$$5,306 - 5,6025 - 0,0189\,(\text{arrosage}) = 0^{gr},315,$$

ou 5,6 centièmes.

Mais cette perte provient de ce qu'une dose énorme de matière minérale, plus d'un dixième du poids initial de la terre, est demeuré incorporé aux racines. En réalité, il y a eu un gain notable d'azote sur l'ensemble (un dixième), comme on le montrera tout à l'heure. La terre même s'est enrichie en azote, quant à la proportion relative de cet élément : soit 5,6 centièmes, ainsi qu'il vient d'être dit.

Pot n° 67. *Vulnéraire* et divers. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	1,7625
	1,7470
Moyenne.....	$1^{gr},7547$

Gain apparent pour 1^{kg} : $0^{gr},200$, soit 11,5 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité............... $0^{gr},0098$

Poids final de la terre :

$$3385 - 12 = 3375^{gr},$$

renfermant $5^{gr},921$ d'azote.

La terre a donc gagné réellement :

$$5,921 - 5,602 - 0,021 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},292,$$

ou 5,2 centièmes.

Pot n° 68. *Trèfle.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7665
	1,7455
Moyenne....	1^{gr},7560

Gain apparent pour 1^{kg} : 0^{gr},101, soit 6,2 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité : 0^{gr},0067 ;

C'est-à-dire que les nitrates ont été en grande partie consommés.

Poids final de la terre : 3385 — 11 = 3374^{gr}, renfermant 5^{gr},924 azote.

La terre a donc gagné :

$$5,924 - 5,602 - 0,012 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},310,$$

ou 5,5 centièmes.

Pot n° 69. *Luzerne.* La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,8186
	1,8186
Moyenne....	1^{gr},8186

Gain apparent pour 1^{kg} : 0^{gr},1631, ou 9,9 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité : 0^{gr},0073.

Poids final de la terre : 3385 — 20 = 3365^{gr}, renfermant 6^{gr},1197 d'azote.

La terre a donc gagné

$$6,120 - 5,602 - 0,026 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},492,$$

ou 8,8 centièmes.

Il convient d'ajouter qu'une forte pluie, survenue à la fin

de juin, a donné lieu à une eau de drainage fort abondante, laquelle renfermait, d'après dosage :

0gr,0196 d'azote,

dose double des apports dus à la pluie pendant toute la durée de l'expérience. Il en sera tenu compte plus loin.

IV. — (B. 3°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 64. *Vesce*. Le 26 juillet, récolte. On a trouvé :

		Sèche.	
Plantes humides (p. aér.).	100,7	27,05	(26,8 centièmes)
Racines, etc............	157,1	122,7	(78,2 centièmes)
	257gr,8	149gr,75	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)...	0,4849	1,8	2,5
Racines, etc.............	0,4869	0,38	2,5
	0gr,9718		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.)...	19,3	71,6	7,7	28,4
Racines, etc.......	18,4	14,9	104,3	85,1
	37gr,8		112gr,0	

Le poids absolu de l'azote a quintuplé, ayant passé de 0gr,189 à 0gr,978; et la matière organique est devenue 11 fois aussi considérable. La répartition de l'un et de l'autre est à peu près la même entre la partie aérienne de la plante et la partie souterraine.

Ces rapports sont fort voisins de ceux des expériences n° 40 (p. 524) et n° 47 (p. 543) de la série A, et n° 57 (p. 565) de la série B. On y renverra le lecteur.

Pot n° 65. *Lupin*. Le 21 juillet, récolte.

		Sèche.	
Plantes humides (p. aér.).	123,95	27,1	(21,9 centièmes)
Racines, etc.	40,1	23,15	(57,7 centièmes)
	164gr,05	50gr,25	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,2749	1,0	1,2
Racines, etc.	0,1116	0,49	1,28
	0gr,3865		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.)	23,0	84,9	4,1	15,1
Racines, etc.	8,7	35,5	14,4	64,5
	31gr,7		18gr,5	

Le poids absolu de l'azote a *diminué*, étant tombé de 0gr,485 à 0gr,3865; mais celui de la matière organique a plus que triplé. Le lupin n° 41 a déjà donné lieu à une remarque pareille (p. 526).

Voir aussi les nos 48 (p. 544) et 58 (p. 566).

Pot n° 66. *Jarosse*. Récolte le 24 août. On a trouvé :

		Sèche.	
Plantes humides (p. aér.).	37,2	19,75	(52,1 centièmes)
Racines, etc.	479,8	389,4	(81,1 centièmes)
	517gr,0	409gr,15	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,2633	1,3	1,6
Racines, etc.	0,9264	0,24	2,1
	1gr,1897		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.)...	16,4	83,3	3,3	16,7
Racines, etc	43,3	11,4	346,1	88,6
	59gr,7		349gr,4	

Le poids absolu de l'azote a quintuplé, ayant passé de 0gr,233 à 1gr,190; celui de la matière organique est devenu 13 fois aussi considérable. L'azote des racines est presque quadruple de la partie aérienne. Des rapports analogues caractérisent la même plante développée dans d'autres terrains n° 42 (p. 527); n° 49 (p. 547) et n° 59 (p. 567). On renverra le lecteur à ces articles pour la discussion complète des résultats.

Pot n° 67. *Vulnéraire* et divers. Récolte le 20 octobre. On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes humides (p. aér.).	140,75	23,0	(16,3 centièmes)
Racines, etc.	16,65	12,95	(77,8 centièmes)
	157gr,40	35gr,95	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,5773	2,5	3,1
Racines, etc...	0,1584	1,2	2,75
	0gr,7357		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.) ...	18,5	80,6	4,5	19,4
Racines, etc	5,8	45,7	7,1	54,3
	24gr,3		11gr,6	

Le poids absolu de l'azote a octuplé, ayant passé de

$0^{gr},091$ à $0^{gr},736$; celui de la matière organique est devenu 20 fois aussi fort. L'azote des racines n'est que le tiers de celui de la partie aérienne.

(*Voir* les pots n° 43 (p. 529); n° 50 (p. 548) et n° 60 (p. 568) pour la discussion complète des résultats.

Pot n° 68. *Trèfle*. Récolte le 19 juillet. On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes humides (p. aér.).	63,95	15,25	(23,8 centièmes)
Racines, etc.	22,70	10,80	(47,6 centièmes)
	$85^{gr},66$	$26^{gr},05$	

	Azote		
		en centièmes	
	en poids.	du poids total.	de la matière organique
Plantes (partie aérienne).	0,1144	0,75	1,0
Racines, etc.	0,0649	0,6	1,8
	$0^{gr},1793$		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.)...	11,9	77,9	3,35	22,1
Racines, etc.	3,6	33,4	7,2	66,6
	$15^{gr},4$		$10^{gr},55$	

Le poids absolu de l'azote n'a augmenté que de moitié, ayant passé de $0^{gr},118$ à $0^{gr},179$; tandis que la matière organique est devenue douze fois aussi forte. L'azote dans la partie souterraine est la moitié de l'azote dans la partie aérienne.

Voir aussi les pots n° 44 (p. 530); n° 51 (p. 549) et n° 61 (p. 569), pour la discussion complète des résultats.

Pot n° 69. *Luzerne*. 1re récolte, le 8 août; 2e récolte, le 27 septembre. On a trouvé :

		Sèches.	
Plantes (partie aérienne)			
(1re récolte).....	22,0	7,30	(33,2 centièmes)
» (2e récolte).....	58,6	19,2	(32,8 centièmes)
Racines, etc.	76,1	42,8	(56,2 centièmes)
	$156^{gr},7$	$69^{gr},3$	

	Azote		
		en centièmes	
	poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)			
(1re période).	0,2274	3,1	3,5
» (2e récolte)..	0,4658	2,4	4,1
Racines, etc........	0,5413	1,3	1,7
	1gr,2345		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aérienne)				
(1re récolte).	6,5	89,5	0,8	10,5
» (2e récolte).	11,9	61,9	7,3	38,1
Racines, etc........	31,4	73,5	11,4	26,5
	49gr,8		19gr,5	

Le poids absolu de l'azote est devenu 15 fois aussi fort, ayant passé de 0gr,084 à 1gr,234; celui de la matière organique près de 50 fois aussi considérable.

L'azote de la partie souterraine est presque égal à celui de la partie aérienne. L'une et l'autre sont fort riches d'ailleurs en azote.

Ces résultats sont analogues à ceux des pots n° 45 (p. 532); n° 52 (p. 550) et n° 62 (p. 569).

On voit par là que la végétation d'une même espèce conserve ses caractères généraux, soit sous abri, soit à l'air libre, c'est-à-dire indépendamment de l'influence des eaux météoriques. Elle les conserve également dans des terrains inégalement riches en azote, tels que ceux de l'enclos (pots n° 45 et n° 52) et de la terrasse (pots n° 62 et n° 69).

IV. — (B. 3°). *Équation générale de l'azote, dans les cultures exécutées à l'air libre, sans abri, avec la terre de la terrasse* ($1^{gr},655$ d'azote par kilogramme sec), *à partir du* 12 *mai* 1888.

Surface des pots : 282^{cq}. Profondeur : 18^{cm} environ.

		Pot n° 64. Vesce.	Pot n° 65. Lupin.	Pot n° 66. Jarosse.	Pot n° 67. *Medicago lupulina.*	Pot n° 68. Trèfle.	Pot n° 69. Luzerne.
Durée de la culture.....		11 semaines.	10 semaines.	14 semaines.	23 semaines.	11 semaines.	18 semaines.
État initial.	Terre.....	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025	5,6025
	Graine....	0,1890	0,4850	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Pluie, arr.	0,0123	0,0123	0,0189	0,0267	0,0123	0,0256
	Somme .	$5^{gr},8038$	$6^{gr},0998$	$5^{gr},8542$	$5^{gr},7203$	$5^{gr},7329$	$5^{gr},7126$
État final..	Terre	5,7570	6,0320	5,3060	5,9210	5,9240	6,1197
	Plante ...	0,9718	0,3865	1,1897	0,7357	0,1793	1,2345
							0,0196 drain.
	Somme .	$6^{gr},7288$	$6^{gr},4185$	$6^{gr},5957$	$6^{gr},6567$	$6^{gr},1033$	$7^{gr},3738$
	Gain....	$0^{gr},9250$	$0^{gr},3187$	$0^{gr},6415$	$0^{gr},9364$	$0^{gr},3704$	$1^{gr},6612$
	C'est-à-dire	15,9 cent.	5,2 cent.	10,9 cent.	16,4 cent.	6,5 cent.	29,4 cent.

Il y a eu fixation d'azote dans tous les cas, en général, par la terre et par la plante pareillement.

Le lupin donne toujours le plus petit résultat, et la luzerne, le maximum (*voir* p. 534, 552, 571).

C. — Terre du parc, avec végétation.

C. 1°. — Sous cloche.

Cette terre renferme $1^{gr},744$ d'azote par kilogramme, et $43^{gr},5$ de carbone organique, c'est-à-dire environ 90^{gr} de matière organique. Son incinération laisse 908^{gr} de résidu fixe.

Les dispositions décrites précédemment (p. 451, 488, 497) ont été observées dans deux expériences (pots nos 37 et 38). Une autre (pot n° 73) a été exécutée sans introduire d'acide carbonique; une autre (pot n° 75), en faisant circuler dans la cloche un courant d'air débarrassé de toutes traces d'ammoniaque et de poussières.

Tous les essais précédents ont été exécutés dans des cloches assez vastes pour que l'atmosphère intérieure conservât une grande richesse en oxygène jusqu'à la fin de l'expérience.

Cette condition est indispensable, comme le montre un autre essai (n° 74), exécuté en présence d'une dose d'oxygène insuffisante, et telle qu'elle s'est trouvée entièrement absorbée à la fin; elle a même été remplacée en partie par de l'hydrogène, témoin et preuve des fermentations réductrices. On avait opéré cette fois dans une allonge hermétiquement close et disposée de façon à mesurer les changements de volume et de composition de l'atmosphère gazeuse.

Ces diverses expériences vont être décrites.

Pot n° 37. — Lupin.

Du 11 mai au 24 juin 1888 (44 jours).

Terre employée : 3417^{gr}, renfermant :

Terre sèche	3106
Eau	311
	3417^{gr}

Cette terre renfermait, par kilogramme sec : $1^{gr},744$ d'azote; soit pour le pot entier : $5^{gr},4181$.

Celui-ci contenait :

Azote nitrique total	$0^{gr},0521$

On a semé 20 graines de lupin, pesant :

Humides	$10^{gr},00$
A l'état sec	$9^{gr},30$

et renfermant :

	gr
Azote total	0,478
Carbone	4,102
Matière organique	8,9
Cendres	0,341

On a donc, en ajoutant la terre aux graines :

Azote initial	$5^{gr},8961$

Voici la marche de l'expérience :

18 mai. Les cotylédons apparaissent. On introduit 2^{lit} d'acide carbonique.

21 mai. Les feuilles apparaissent.

23 mai. L'atmosphère renferme, en centièmes du volume :

CO^2	10,0
Air	18,0
Azote	72,0

Cette dose d'acide carbonique est supérieure à celle qui a été introduite : ce qui répond à une exhalaison de ce gaz pendant la germination.

25 mai. Plantes vertes, en bon état. 2 feuilles visibles. Tiges longues de 10^{cm}. Les 20 pieds ont poussé; un seul est en retard sur les autres.

27 mai. Plantes languissantes, par suite d'une action trop forte du soleil.

L'atmosphère contient, en centièmes du volume :

CO^2	10,0

31 mai. 16 plantes en bon état; feuilles vertes, avec poils visibles. Un 2e bourgeon commence à évoluer.

Composition des gaz, en centièmes du volume :

CO^2	11,0
O	14,0
Azote	75,0

2 juin. La plupart des tiges portent 3 feuilles; plusieurs 4. Cependant quelques-unes de ces feuilles sont retombantes. On trouve

CO^2	10,0

dans l'atmosphère.

8 juin. Plantes en bon état, moins vigoureuses qu'en plein air.

L'atmosphère contient, en centièmes du volume :

CO^2	9,5
O	15,0
Azote	75,5

15 juin. Il se développe des moisissures.

19 juin. Même état.

Composition de l'atmosphère :

CO^2	1,0
O	19,0
Azote	80,0

Cette composition montre que la plante commence à exercer sa fonction chlorophyllienne; ce qu'elle ne faisait pas au début. On introduit une certaine dose d'acide carbonique.

Cependant les moisissures augmentent; la plante dépérit. Le 24 juin, elle est flétrie. On met fin à l'expérience. Il y a 19 pieds développés.

La terre contient alors, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,9072
	1,8866
	1,8866
Moyenne....	$1^{gr},8935$

Comme contrôle, on a dosé l'azote, après avoir dépouillé la terre de nitrates et autres sels solubles par un lavage méthodique. Elle a fourni ensuite :

Azote........................ $1^{gr},8788$

ce qui concorde.

On a trouvé encore :

Azote nitrique................ $0^{gr},1088$

dose double de la proportion initiale : il y a donc eu nitrification.

La terre de la totalité du pot renfermait [1], pour

$$3106 - 10 = 3096^{gr},$$

D'où l'on déduit :

Azote total de la terre........... $5^{gr},850$

Les 19 pieds pesaient :

Plantes humides (partie aérienne).	$21^{gr},05$
Racines et débris................	$13^{gr},15$
	$34^{gr},20$

Plantes sèches (partie aérienne).	$5^{gr},75$	(27,1 centièmes)
Racines et débris secs...........	12,0	(91,2 centième)
	$17^{gr},75$	

---

(1) En estimant les cendres des plantes, qui n'ont pas été déterminées, à un poids proportionnel à celui de l'expérience n° 71 ; soit 10^{gr} environ ; correction insignifiante d'ailleurs.

Ils renfermaient :

	Azote.	
Plantes (partie aérienne).	0gr,4437	(7,7 centièmes)
Racines, etc.	0,0612	(0,5 centième)
Somme.....	0gr,5049	

On conclut de ces nombres le poids total de l'azote final :

Terre	5gr,850
Plante	0,505
Somme..........	6gr,355
Poids initial......................	5,896
Gain............	0gr,459

soit 7,8 centièmes.

Ce gain a porté surtout sur la terre, qui a gagné 0gr,432, ou 8,0 centièmes pour le poids total (8,6 centièmes pour 1kg sec).

La plante elle-même a gagné 0gr,0269 ;

Soit 5,5 centièmes de son azote initial.

Ce gain indique que la plante avait commencé à vivre aux dépens des éléments extérieurs ; comme l'indiquent également la disparition de l'acide carbonique et l'accroissement de la dose d'oxygène observés le 19 juin. Malheureusement sa vitalité n'était pas suffisante pour que son développement ait pu se poursuivre.

En tout cas, il y a eu gain d'azote sur la terre, comme on l'avait observé sur la même terre nue (*voir* le n° 36, p. 464), et sur la terre de l'enclos (n° 54, p. 505) ou de la terrasse (n° 71, p. 555); ces deux dernières avec végétation de la même espèce.

Pot n° 38. — Luzerne.

Du 11 mai au 3 octobre (145 jours).

Cette expérience a été commencée en même temps que la précédente, et poursuivie de même, avec addition d'acide carbonique, pendant les 3 premières semaines. A ce

moment, la surface du pot était envahie par les moisissures; cependant quelques petits pieds de luzerne continuaient à vivre. On a abandonné le système à lui-même, sans manipulation nouvelle. Au bout de deux mois, les moisissures avaient à peu près disparu, et les pieds de luzerne avaient repris quelque vigueur. On a laissé le tout jusqu'au 3 octobre, sans y rien introduire. A ce moment, on a mis fin à l'expérience. La végétation était demeurée faible, les plantes très petites; cependant leurs racines portaient des tubercules. Dans le fond du pot, on a trouvé une seconde couche de fines racines, munies de tubercules, lesquelles semblaient provenir de la 1re période de végétation qui a précédé les moisissures. En somme, cette culture est demeurée chétive.

Voici les résultats des analyses :

Terre initiale	3417^{gr}
soit	
Terre sèche	3106
Eau	311
	3417^{gr}

Elle contenait, pour 1^{kg} sec :

Azote	$1^{gr},744$

soit pour la totalité du pot : $5^{gr},418$.

On avait encore :

Azote nitrique initial	$0^{gr},0845$

L'azote nitrique final ayant été trouvé égal à $0^{gr},1748$, on voit qu'il y a eu nitrification marquée pendant cette expérience.

Les graines de luzerne pesaient $1^{gr},39$ (sec), renfermant :

Azote	$0^{gr},0845$

En réunissant la terre et la plante, on a pour la somme de l'azote initial : $5^{gr},5025$.

A la fin, la terre contenait pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,8622
	1,8571
Moyenne......	1^{gr},8518

Elle avait donc gagné, par kilogramme : 0^{gr},113 ;

Soit 6,5 centièmes.

Pour la totalité de la terre, en négligeant les cendres des plantes, dont le poids est insignifiant, l'azote était 5^{gr},768 ;

Ce qui fait un gain de 0^{gr},350 ;

Soit 6,5 centièmes également.

Venons à la plante.

La plante pesait humide (partie aérienne)......	1^{gr},95
Les racines et débris	2^{gr},87
	4^{gr},82

Plante sèche (partie aérienne)...	0^{gr},41	(21,1 centièmes)
Racines et débris	2^{gr},40	(83,6 centièmes)
	2^{gr},81	

On a trouvé :

	Azote.
Plante (partie aérienne)........	0,0165
Racines, etc.	0,009
Somme..............	0^{gr},0255

On voit que l'azote de la plante avait diminué; ce qui montre que les conditions du système actuel ont été peu favorables à la végétation.

Pour l'ensemble de la plante et de la terre, on a :

	gr
Azote initial	5,5025
Azote final.........................	5,7935
Gain...........	0^{gr},291

soit 5,3 centièmes; c'est-à-dire toujours un gain d'azote. *Voir* aussi n° 36, p. 464, terre nue.

Pot n° 73. — Lupin.

Du 9 juin au 16 juillet (37 jours).

Cette expérience a été faite avec un autre échantillon de la terre du parc, de composition fort voisine ($1^{gr},711$ azote par kilogramme), mais non identique (*voir* p. 441). On n'a pas introduit dans la cloche d'acide carbonique, afin de mieux suivre les premières phases du phénomène initial et le dépérissement ultérieur de la plante.

Au début. Terre à 10 centièmes d'eau additionnels, 3781^{gr}, représentant à l'état sec 3437^{gr}. Elle renfermait :

Azote total	$5^{gr},881$

On y a trouvé :

Azote nitrique	$0^{gr},0305$

On y a planté 10 graines de lupin, pesant à l'état sec $4^{gr},71$ et contenant :

Azote	$0^{gr},242$

L'azote initial du système était donc : $6^{gr},123$.

Le 15 juin, les cotylédons rompent la terre.

Le 19 juin, plantes hautes de 5^{cm}, sans feuilles.

Atmosphère intérieure, en centièmes du volume :

CO^2	7,0
O	15,3
Az	77,7

Le 21 juin, les feuilles apparaissent. Le 24, elles sont eu voie de développement.

Le 28, bon état de la plante.

Le 3 juillet, assez bon état.

Le 6 juillet, les plantes se ratatinent.

Le 9 juillet, elles sont envahies par les moisissures.

Le 15 juillet, on met fin à l'essai. Il y avait 9 pieds développés.

La terre renferme à la fin, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7864
	1,8125
Moyenne......	1^{gr},7994

Elle a donc gagné, par kilogramme :

$$1,799 - 1,711 = 0^{gr},088,$$

ou 5,1 centièmes.

Pour la totalité de la terre, en déduisant la matière minérale fixée sur la plante, soit $3437 - 8 = 3429^{gr}$, l'azote monte à 6^{gr},171.

Le gain réel de la terre est dès lors : 0^{gr}, 290 ;

Ou 4,9 centièmes.

L'azote nitrique final a été trouvé de 0^{gr},1747 ; au lieu de 0^{gr},0305 au début. Il y a donc eu nitrification notable, c'est-à-dire action oxydante active dans le sol, malgré les moisissures.

On a récolté 9 pieds, pesant :

Plantes humides (partie aérienne).	19^{gr},70
Racines et débris.................	10^{gr},65
	30^{gr},35

Plantes sèches (partie aérienne)..	3^{gr},60	(18,2 centièmes)
Racines et débris secs.........,..	8^{gr},75	(82,1 centièmes)
	12^{gr},35	

	Azote		
		en centièmes	
	poids total.	du poids total.	de la matière organique.
	gr		
Plantes (partie aérienne)..	0,1127	3,1	3,5
Racines, etc..............	0,0236	0,27	1,6
	0^{gr},1363		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
	gr		gr	
Plantes (part. aér.).	3,21	89,2	0,39	10,8
Racines, etc.......	1,46	16,3	7,29	83,7
	4gr,67		7gr,68	

L'azote des graines a diminué de près de moitié dans la plante totale ; la matière organique ayant à peu près conservé son poids. Cette dernière conservation de poids résulte d'une compensation, puisqu'il s'est dégagé de l'acide carbonique à un certain moment (7,0 en volume, ou 3lit environ).

Pendant cette expérience, une partie de l'eau de la terre s'était condensée sur les parois de la cloche. On a récolté à la fin 50cc environ de liquide, non sans en perdre une quantité considérable, l'appareil n'ayant pas été disposé pour cette récolte. Cette eau contenait sous forme d'azote ammoniacal : 0gr,0022 ; une telle formation d'ammoniaque est caractéristique. Elle a dû contribuer à l'arrêt de la végétation. Elle coïncide d'ailleurs en fait avec la nitrification de la terre ; à moins qu'elle ne réponde à une période différente dans les états successifs du système, s'étant produite seulement vers la fin de la végétation : ce qui paraît plus vraisemblable.

En réunissant ces diverses données, on a, pour l'azote final de la totalité :

	gr	
Azote de la terre...........	6,171	
» des plantes..........	0,1363	
» de l'eau condensée....	0,0022	(au moins)
Somme.......	6gr,3095	
Azote initial................	6,1230	
Gain.........	0gr,1865	

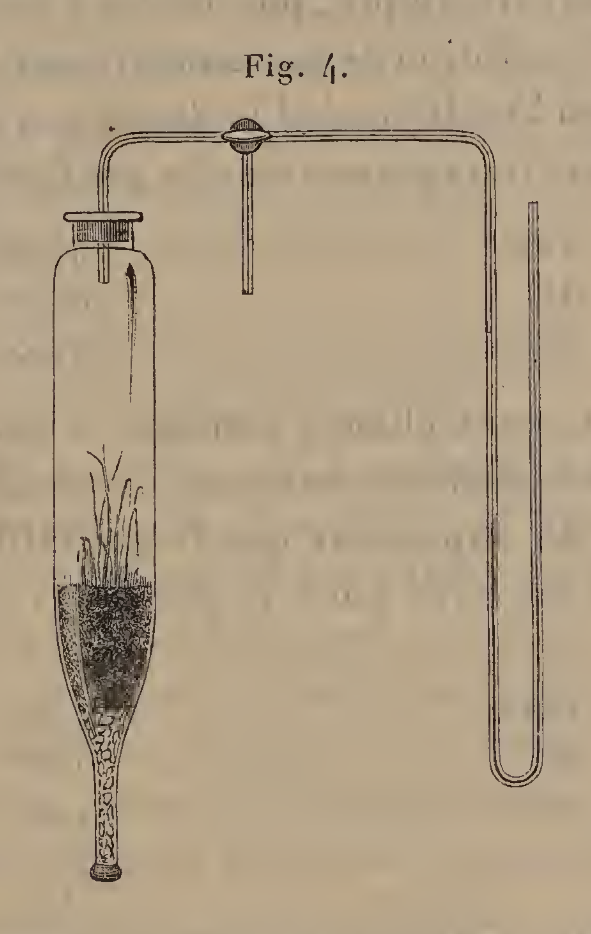
soit 3,05 centièmes.

Le gain est réel ; il a porté entièrement sur la terre.

N° 74. *Expérience faite avec absorption totale de l'oxygène en vase clos.*

Le genre d'expériences dont nous nous occupons exige, pour donner lieu à une fixation d'azote, que l'atmosphère de la cloche soit assez étendu pour rester riche en oxygène jusqu'à la fin; car, si l'oxygène se trouvait entièrement consommé, on serait exposé à voir apparaître les ferments anaérobies, avec dégagement d'hydrogène et perte d'azote. C'est ce qui est arrivé dans une expérience faite en vase parfaitement clos, et où la pression des gaz a été mesurée rigoureusement, à l'aide d'un manomètre latéral, au début et à la fin de l'expérience (*fig.* 4).

Fig. 4.



Pour faire ces deux mesures, on a pris soin de plonger entièrement l'allonge dans un grand vase plein d'eau et maintenu à température constante.

Voici la disposition de cette expérience. L'allonge contenait 300^{gr} de terre, $2^{lit},5$ d'air, 3 graines de lupin. On a

commencé le 18 juin. La germination a été tardive. Cependant, le 5 juillet, deux des graines avaient fourni des plantes en bon état; mais le 12, elles étaient flétries. Le 27 juillet (39 jours), on a mesuré la pression finale et arrêté l'expérience.

La pression finale des gaz intérieurs, ramenée par le calcul à 0° et à l'état sec, était de $0^{m},7468$; au lieu de $0^{m},7422$, pression initiale : cela fait un excès de $0^{m},0037$; soit, en centièmes : $0^{gr},768$ ou un accroissement de $\frac{1}{130}$ sur la pression initiale.

On a extrait une partie des gaz avec la pompe à mercure, par le tube intermédiaire, pour en faire l'analyse.

Ces gaz ne contenaient plus trace d'oxygène. On y a absorbé l'acide carbonique; puis on les a mélangés avec de l'oxygène, avec addition de gaz tonnant, afin d'y déterminer par combustion le volume de l'hydrogène, s'il y avait lieu. On a trouvé, sur 100 volumes secs du gaz final de l'allonge :

CO^2....................	13,50
H....................	6,10
Az....................	80,40

La pression ayant changé pendant le cours de l'expérience, il est nécessaire de ramener ces nombres à la pression initiale. En supposant que le gaz initial sec occupe 100 volumes, on aura pour le gaz final, sous la même pression :

CO^2..................	13,60
H..................	6,15
Az..................	81,02
	100,77

Le gaz initial renfermant $79^{vol},07$ d'azote et le gaz final $81^{vol},02$, on voit qu'il s'est dégagé $1^{vol},95$ d'azote. Mais ce dégagement a été accompagné par un développement d'hydrogène, dû aux fermentations secondaires, et par une disparition totale de l'oxygène.

Cette expérience montre donc par une nouvelle preuve

que l'absorption de l'azote par la terre exige la présence de l'oxygène (ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 484, et le présent volume, p. 455 et 461).

Pot n° 75. *Lupin.*

Du 9 juin au 16 août (68 jours). Sous cloche.

Cette expérience, dirigée en sens inverse de la précédente, c'est-à-dire avec un excès d'oxygène, a eu pour objet d'examiner l'influence d'un courant d'air modéré. A cet effet, on a fait passer tous les jours lentement, c'est-à-dire en dix à douze heures, 50^{lit} d'air dans la cloche, à l'aide d'un aspirateur. Cet air était pris au dehors, à une certaine distance du sol, et dépouillé avec soin de toute trace d'ammoniaque et de poussières, au moyen d'un flacon laveur à acide sulfurique étendu [1], suivi d'un tube en U rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Ce dernier acide ne tarde pas à se diluer, à cause de l'absorption de l'humidité; mais il n'en arrête pas moins les poussières de l'air.

Un système semblable permettait de doser l'ammoniaque dans les gaz, à leur sortie de la cloche.

A partir du 9 juillet, on a introduit chaque jour 1^{lit} d'acide carbonique dans la cloche, par une tubulure distincte; ce gaz étant entraîné d'ailleurs pendant le cours de la journée par le courant gazeux. Dans ces conditions, les vapeurs des composés volatils, émis par les plantes, sont entraînées à mesure, quoique lentement : leur action est donc restreinte, sinon tout à fait annulée.

Le 25 juillet, la terre semblant un peu sèche, on a introduit dans la cloche 100^{cc} d'eau distillée.

Voici la marche de la végétation pendant cette expérience :

---

(1) 10^{cc} d'acide renfermant $2^{gr},45$ SO^4H par litre; soit $0^{gr},0245$, équivalant à $0^{gr},007$ d'azote.

Le 15 juin, la germination se manifeste, par la cassure de la terre.

Le 19, 8 graines avec cotylédons apparaissent.

Le 24, il y a des feuilles.

Le 6 juillet, tout va bien.

Le 16 juillet, bien.

Le 12 août, feuilles mortes nombreuses. Quelques rares moisissures.

On arrête l'expérience le 16 août.

A ce moment, il avait passé dans la cloche 3400 litres d'air.

On trouve dans l'acide sulfurique, à l'entrée, une trace d'azote ammoniacal ($0^{mg},07$). La ponce sulfurique du tube consécutif n'en contient pas la moindre trace. L'ammoniaque a donc été complètement arrêtée, à l'entrée, dès le premier flacon laveur.

Dans l'acide sulfurique étendu, placé à la sortie, on a trouvé $0^{mg},05$ d'azote ammoniacal. Ce résultat prouve que la plante et la terre ont émis de l'ammoniaque pendant la végétation. La plante n'a donc pas été capable d'en dépouiller à mesure l'atmosphère qui l'entourait.

La terre, au début, pesait 3781^{gr}; elle renfermait 10 centièmes d'eau, en plus de 100 parties de terre sèche, c'est-à-dire qu'elle pesait sèche : 3437^{gr}.

	gr
L'azote dans la terre initiale ($1^{gr},711$ au kil. sec), pour 3437^{gr} était de..................	5,881
Dans les graines (10 graines = $4^{gr},72$)......	0,243
Somme..................	$6^{gr},124$

On a encore trouvé :

	gr
Azote nitrique initial.....	0,0305
» » final......	0,1007

Il y a donc eu nitrification.

En ce qui touche l'azote total, la terre, à la fin, contenait, pour 1^{kg} sec :

	gr 1,9150
	1,8996
Moyenne......	1^{gr},9073

Elle a donc gagné, par kilogramme, 0^{gr},196;
Soit 11,5 centièmes.

L'azote, rapporté au poids de la terre finale (matière minérale des plantes déduite), soit 3437 — 5 = 3432^{gr}, est 6^{gr},546.

Le gain réel de la terre totale est donc : 0^{gr},665;
Soit 11,3 centièmes.

Venons aux plantes.

	Humides.	Secs.	
8 pieds ont été récoltés pesant (part. aérienne).	32,20	4,80	(14,19 centièmes)
Leurs racines et débris..	11,40	5,40	(47,4 centièmes)
	43^{gr},60	10^{gr},20	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	gr 0,1855	3,9	4,6
Racines, etc.............	0,0670	0,12	0,5
	0^{gr},2525		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)	gr 4,1	86,0	gr 0,7	14,0
Racines..........	1,3	24,5	4,1	75,5
	5^{gr},4		4^{gr},8	

La plante a conservé son azote, avec un léger gain ($0^{gr},0095$). Elle a aussi un peu gagné en matière organique. Cependant, somme toute, elle s'est mal développée. En définitive, on a :

Azote total du système final.	Terre.....	6,546
	Plante....	0,2525
		$6^{gr},7985$
L'azote du système initial étant...........		6,124
On trouve un gain........................		$0^{gr},6745$

soit 11 centièmes, sur la totalité.

(C. 1°). *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées sous cloche, avec la terre du parc* (1^{gr},744 par kilogramme sec), *à partir du 9 mai* 1888.

Surface du pot : 282^{cq}. — Profondeur : 18^{cm} environ.

		N° 37. Lupin.	N° 38. Luzerne.	N° 73. Lupin, sans CO².	N°75. Lupin, avec courant d'air.
Durée		6 semaines.	16 semaines.	6 semaines.	10 semaines.
État initial	Terre	gr 5,4181	gr 5,4181	gr 5,881	gr 5,881
	Graine	0,4780	0,0845	0,242	0,243
	Somme	5^{gr},8961	5^{gr},5026	6^{gr},123	6^{gr},124
État final	Terre	5,850	5,768	6,171	6,546
	Plante	0,505	0,0255	0,136	0,2525
		»	»	0,002 (1)	»
	Somme	6^{gr},355	5^{gr},7935	6^{gr},309	6^{gr},7985
	Gain	0^{gr},459	0^{gr},291	0^{gr},1865	0^{gr},6745
C'est-à-dire		7,8 cent.	6,3 cent.	3,05 cent.	11 cent.

(1) Eau condensée aux parois.

Il y a eu absorption d'azote dans tous les cas ; et elle a eu lieu à peu près exclusivement par la terre, la végétation n'ayant pas atteint la phase où le végétal emprunte l'azote et le carbone, en dose notable, aux éléments du milieu extérieur.

(C. 2°). — **Terre du parc avec végétation, à l'air libre, sous abri transparent.**

Mêmes dispositions qu'à la page 465. 6 espèces de Légumineuses mises en expérience. On a commencé le 11 mai et terminé à des époques comprises entre le 17 juillet et le 16 octobre 1888.

I. (C. 2°). ÉTAT INITIAL.

Terre. — Chaque pot contenait au début : $3^{kg},479$ de terre ; c'est-à-dire :

Terre sèche..................	3106
Eau.........................	373
	3479^{gr}

Cette terre renfermait :

Azote ($1^{gr},7444$ par kil. sec). $5^{gr},4181$

Elle contenait :

Azote nitrique............. $0^{gr},0521$

Le *poids et la composition des graines* sont les mêmes qu'au Tableau de la page 536 ; sauf pour celles de lupin, qui pesaient (sec) $19^{gr},11$, contenant : Azote $= 0^{gr},4682$.

Le Tableau suivant indique la *durée* des expériences et les *doses d'azote ammoniacal*, apportées par l'*eau d'arrosage* :

		gr
Pot n° 23. Vesce....	Du 11 mai au 31 juillet (81 jours).	0,0030
Pot n° 24. Lupin....	Du 11 mai au 17 juillet (67 jours).	0,0030
Pot n° 25. Jarosse...	Du 11 mai au 18 août (99 jours)...	0,0048
Pot n° 26. *Medicago lupulina*, etc.....	Du 11 mai au 16 oct. (158 jours).	0,0096
Pot n° 27. Trèfle....	Du 11 mai au 24 juillet (74 jours).	0,0030
Pot n° 28. Luzerne..	Du 11 mai au 2 oct. (144 jours)..	0,0096

I. — (C. 2°). ÉTAT FINAL.

II. — *État des plantes au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 23. *Vesce*. Plantes en bon état. Quelques pieds en fleurs. Racines puissantes et pourvues de nombreux tubercules.

Pot n° 24. *Lupin*. 19 pieds, dont 10 en fleurs. Plantes en bon état. Quelques feuilles jaunes au bas. Nombreux tubercules sur les racines.

Pot n° 25. *Jarosse*. Plantes jaunes, sans fleurs. Tubercules sur les racines.

Pot n° 26. *Medicago lupulina*, etc. Plantes en fleurs et en fruits. Nombreux tubercules sur les racines. Quelques pieds de plantain.

Pot n° 27. *Trèfle*. Plantes jaunissantes à leur partie inférieure. Nombreux tubercules sur les racines.

Pot n° 28. *Luzerne*. Plantes en bon état; racines très puissantes, garnies de tubercules.

III. — (C. 2°). *Composition finale de la terre.*

Pot n° 23. *Vesce*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,8567
	1,8670
Moyenne......	1^{gr},8618

Gain apparent pour 1^{kg} : 0^{gr},1174;

Ou 6,7 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité de la terre : 0^{gr},0079.

On voit que les nitrates ont diminué, c'est-à-dire ont été utilisés, mais non en totalité.

Le poids final de la terre est (matière minérale de la plante déduite) :

$$3106 - 54 = 3052^{gr},$$

renfermant

Azote........................ $5^{gr},683$

Gain réel de la terre (arrosage déduit) :

$$5,683 - 5,418 - 0,003 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},262$$

soit 4,9 centièmes.

Pot n° 24. *Lupin*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,8238
	1,8186
Moyenne......	$1^{gr},8212$

Gain apparent pour 1^{kg} : $0^{gr},0768$;

Soit 4,4 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité : $0^{gr},0333$. Un tiers seulement a été consommé.

Le poids final de la terre, soit :

$$3106 - 30 = 3076^{gr},$$

renfermait

Azote .... $5^{gr},594$

Gain réel de la terre :

$$5,594 - 5,418 - 0,003 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},173$$

ou 3,2 centièmes.

Pot n° 25. *Jarosse*. La terre a fourni, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7404
	1,7404
Moyenne......	$1^{gr},7404$

Il n'y a aucun gain, mais une perte de $0^{gr},004$, ou 2 millièmes, c'est-à-dire négligeable.

Cette perte serait naturellement plus forte, si l'on retranchait du poids de la terre finale celui de la matière minérale fixée sur la plante, soit 112^{gr}; la perte serait alors de 4 centièmes environ. Mais ce serait là une perte plus apparente que réelle, la plante ayant gagné de l'azote pour son propre compte, ainsi qu'il va être dit.

L'azote nitrique était réduit à des traces.

Pot n° 26. *Medicago lupulina*, développé à l'exclusion de la vulnéraire.

La terre donne, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7634
	1,7532
Moyenne......	$1^{gr},7583$

Le gain apparent est de $0^{gr},014$ ou 0,8 centièmes, c'est-à-dire douteux. Il se réduirait à 0,5, si l'on tenait compte des matières minérales fixées par la plante (11^{gr}).

Azote nitrique, traces.

Pot n° 27. *Trèfle*. La terre a donné, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,7505
	1,7505
Moyenne......	$1^{gr},7505$

Ce qui fait, pour la totalité, un gain apparent de $0^{gr},006$, ou 0,3 centièmes, c'est-à-dire négligeable. Il se changerait en une perte de 1 centième environ, si l'on tenait compte des matières minérales fixées sur la plante (54^{gr}). On renverra à ce qui vient d'être dit pour les deux pots précédents.

On a trouvé encore :

Azote nitrique........... $0^{gr},0009$

c'est-à-dire très diminué, sans avoir été entièrement consommé.

Pot n° 28. *Luzerne*. La terre a donné, pour 1^{kg} sec :

	Azote.
	1,9800
	1,9958
Moyenne......	1^{gr},9879

Gain apparent pour 1^{kg} : 0,2435;

Ou 14 centièmes.

Azote nitrique, réduit à des traces.

Le poids final de la terre est

$$3106 - 39 = 3067^{gr},$$

renfermant 6^{gr}, 111 d'azote.

Gain réel de la terre (arrosage déduit) :

$$6,111 - 5,418 - 0,010 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},683;$$

soit 12,6 centièmes.

IV. — (C. 2°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 23. *Vesce*. Récolte le 31 juillet. On a trouvé :

	Humide.	Sec.	
	gr		
Plantes (partie aér.).	61,3	18,8	(30,7 en centièmes)
Racines, etc........	102,6	72,65	(70,8 en centièmes)
	163^{gr},9	91^{gr},45	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)...	0,2619	1,4	1,56
Racines, etc..............	0,3373	0,46	1,60
	0^{gr},5992		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aérienne).	16,8	89,2	2,0	10,8
Racines, etc...........	21,1	29,0	51,6	71,0
	37gr,9		53gr,6	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a passé de 0gr,189 à 0gr,599, c'est-à-dire qu'il a triplé; la partie souterraine en renferme plus de la moitié. La matière organique est devenue quinze fois aussi considérable. Ce sont là des rapports analogues à ceux des expériences nos 40 (p. 524), 47 (p. 543), 57 (p. 565), 64 (p. 577).

Pot n° 24. *Lupin*. Récolté le 17 juillet. On a trouvé :

	Humide.	Sec.	
Plantes (partie aérienne).	gr 105,75	25,40	(24,0 centièmes)
Racines, etc............	48,2	32,8	(6,8 centièmes)
	153gr,95	58gr,2	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)...	0,3610	1,4	1,9
Racines, etc...............	0,1412	0,43	1,5
	0gr,5022		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aérienne).	19,3	75,8	6,1	24,2
Racines, etc...........	9,2	28,1	23,6	71,9
	28gr,5		29gr,7	

Le poids absolu de l'azote final dans la plante (0gr,5022) a à peine augmenté (0gr,4682 initial); soit de 6 centièmes

seulement; tandis que le poids de la matière organique a triplé. *Voir* les n°s 41 (p. 526), 48 (p. 544), 58 (p. 566), 65 (p. 578).

Pot n° 25. *Jarosse*. Récoltée le 18 août :

	Humide.	Sec.
	gr	
Plantes (partie aérienne)....	49,1	12,9 (26,3 centièmes)
Racines, etc................	197,6	144,6 (73,2 centièmes)
	246^{gr},7	157^{gr},5

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)....	0,3126	2,4	2,8
Racines, etc................	0,5457	0,38	1,60
	0^{gr},8583		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)....	11,7	90,5	1,2	9,5
Racines, etc...........	34,0	23,55	110,6	76,45
	45^{gr},7		111^{gr},8	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a presque quadruplé, ayant passé de 0^{gr},233 à 0^{gr},858; la racine en renferme les deux tiers. La matière organique est devenue dix fois aussi considérable dans la plante totale. *Voir* les n°s 42 (p. 528), 49 (p. 547), 59 (p. 567), 66 (p. 579).

Pot n° 26. *Medicago lupulina*, etc. Récolté le 16 octobre. On a trouvé :

	Humide.	Sec.
	gr	
Plantes (partie aérienne).....	76,50	25,3 (33,1 centièmes)
Racines, etc..................	29,19	20,5 (68,6 centièmes)
	85^{gr},69	55^{gr},8

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne)...	0,7296	2,9	3,4
Racines, etc...............	0,3370	1,65	2,6
	1gr,0666		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)	21,7	85,7	3,6	14,3
Racines, etc...........	13,1	63,1	7,4	36,9
	34gr,8		11gr,0	

Le poids absolu de l'azote dans la plante est devenu près de douze fois aussi considérable, ayant passé de 0gr,091 à 1gr,067; les deux tiers sont contenus dans la partie aérienne, un tiers dans la partie souterraine.

La matière organique est devenue trente fois aussi forte. *Voir* les nos 43 (p. 529), 50 (p. 548), 60 (p. 568), 67 (p. 580).

Pot n° 27. *Trèfle*. Récolte le 24 juillet. On a trouvé :

	Humide.	Sec.
Plantes (partie aérienne).....	gr 58,65	19,5 (33,2 centièmes)
Racines, etc.................	80,95	64,0 (79,1 centièmes)
	139gr,60	83gr,5

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière. organique.
Plantes (partie aérienne)..	0,1836	1,0	1,33
Racines, etc.............	0,1798	0,28	1,11
	0gr,3634		

	Matière organique		Cendres	
	Poids total.	en centièmes.	Poids total.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)....	13,8	70,9	5,7	29,1
Racines, etc..........	16,2	25,3	47,8	74,7
	30gr,0		53gr,5	

Le poids absolu de l'azote dans la plante a plus que doublé (de 0gr,118 à 0gr,363); il est réparti également entre la portion aérienne et la portion souterraine. La matière organique est devenue vingt fois aussi forte. *Voir* les nos 44 (p. 530), 51 (p. 549), 61 (p. 569), 68 (p. 580).

Pot n° 28. *Luzerne*. Première récolte le 8 août; deuxième récolte le 2 octobre. On a trouvé :

	Humide.	Sec.
Plantes (partie aérienne),	gr	
1re récolte...	15,70	5,20 (33,1 centièmes)
» 2e récolte...	50,7	16,00 (31,5 centièmes)
Racines, etc................	140,0	69,95 (49,9 centièmes)
	206gr,40	91gr,15

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne),			
1re récolte.....	0,0932	1,8	1,9
» 2e récolte.....	0,4097	2,6	3,8
Racines, etc...............	0,9731	1,4	2,7
	1gr,4760		

	Matière organique		Cendres	
	Poids total.	en centièmes.	Poids total.	en centièmes.
Plantes (part. aér.),				
1re récolte..	4,8	80,7	0,4	19,3
» 2e récolte..	10,9	68,4	5,1	31,6
Racines, etc...........	36,2	51,8	33,7	48,2
	51gr,9		39gr,2	

Le poids absolu de l'azote est devenu dix-huit fois aussi considérable, ayant passé de $0^{gr},084$ à $1^{gr},476$; les deux tiers sont contenus dans la portion souterraine. La première récolte renfermait à peu près tout l'azote initial.

La matière organique est devenue trente fois aussi forte; elle était déjà triplée dans la première récolte.

Ces nombres montrent qu'il existe diverses périodes dans le développement de la plante. Au début, dans la plante très jeune, les principes azotés se forment souvent plus rapidement que les hydrates de carbone; auquel cas la jeune plante devient plus riche en azote (sous un même poids) que la graine; j'en ai fourni de nombreux exemples dans l'étude des Amarantes (*voir* aussi ce Volume, p. 506 et p. 554, au bas). Plus tard, l'accroissement des hydrates de carbone devient prépondérant, par rapport à celui des principes albuminoïdes, et il arrive souvent que cette prépondérance s'accuse toujours davantage, à mesure que la plante s'achemine vers la fin de son évolution annuelle. Mais dans certains cas, et la luzerne nous en fournit l'exemple, le dernier développement qui répond à la deuxième récolte forme de nouveau des matières azotées en proportion relative plus forte que le développement qui l'a précédé. Ces faits sont intéressants et mériteraient une étude spéciale, qui m'aurait entraîné trop loin.

Pour compléter ces observations, *voir* les n°s 45 (p. 532), 52 (p. 550), 62 (p. 569), 69 (p. 581).

V. — (C. 2°). *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées à l'air libre, sous abri transparent, avec la terre du parc* ($1^{gr},744$ Az par kilogramme sec), *à partir du* 11 *mai* 1888.

Surface des pots : 282^{cq}. Profondeur : 18^{cm} environ.

		Pot n° 23. Vesce.	Pot n° 24. Lupin.	Pot n° 25. Jarosse.	Pot n° 26. *Medicago lupulina.*	Pot n° 27. Trèfle.	Pot n° 28. Luzerne.
Durée de la culture		11 semaines.	10 semaines.	14 semaines.	23 semaines.	11 semaines.	21 semaines.
État initial.	Terre	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181
	Graine	0,1890	0,4683	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Arrosage	0,0030	0,0030	0,0048	0,0096	0,0030	0,0096
	Somme	$5^{gr},6101$	$5^{gr},8894$	$5^{gr},6557$	$5^{gr},5188$	$5^{gr},5392$	$5^{gr},5122$
État final.	Terre	5,6830	5,5940	5,4061	5,4206	5,4171	6,1110
	Plante	0,5992	0,5022	0,8583	1,0666	0,3634	1,4760
	Somme	$6^{gr},2822$	$6^{gr},0962$	$6^{gr},2644$	$6^{gr},4872$	$5^{gr},7805$	$7^{gr},5870$
	Gain	$0^{gr},6721$	$0^{gr},2068$	$0^{gr},6087$	$0^{gr},9684$	$0^{gr},2513$	$2^{gr},0748$
C'est-à-dire		11,2 cent.	3,5 cent.	10,8 cent.	17,5 cent.	4,5 cent.	35,8 cent.

Il y a gain sur l'ensemble, dans tous les cas ; le lupin et le trèfle ayant fourni les moindres résultats; de même qu'en général aux Tableaux A. 2° (p. 533 et 534), A. 3° (p. 551, 552), relatifs à la terre de l'enclos, et aux Tableaux B. 2° (p. 570, 571) et B. 3° (p. 582 et 583), relatifs à la terre de la terrasse. Par contre, la luzerne a donné lieu à la plus forte fixation d'azote, comme d'ordinaire. On s'en référera à cet égard aux conclusions des séries précédentes.

Cependant la terre du parc ne semblerait pas avoir, à première vue, fixé d'azote dans trois des expériences; toute la fixation finale, dans ces cas, ayant eu lieu par la plante : ce qui correspond avec la grande richesse initiale de cette terre, la moins apte de toutes à fixer l'azote. Il est probable qu'il y a là une compensation, la végétation absorbant à mesure l'azote fixé par la terre. Cependant la fixation d'azote, même sur cette terre riche, a été notable avec la vesce et surtout avec la luzerne; c'est-à-dire que la terre a fixé plus d'azote dans ce cas que la plante ne lui en a enlevé.

(C. 3°). **Terre du parc avec végétation à l'air libre, sans abri.**

Mêmes dispositions qu'aux pages 472 et 535. 6 espèces de légumineuses. On a commencé le 11 mai et l'on a terminé à des époques comprises entre le 17 juillet et le 16 octobre 1888.

I. — (C. 3°). État initial

Terre. — Chaque pot contenait, au début, $3^{kg},479$ de terre, c'est-à-dire

Terre sèche	3106
Eau	373
	3479^{gr}

Cette terre renfermait pour la totalité du pot :

Azote ($1^{gr},7444$ par kilogramme sec). $5^{gr},4181$

On a trouvé également :

Azote nitrique. .... $0^{gr},0521$

Graines. — Le poids et la composition des graines sont les mêmes qu'au Tableau de la page 536, sauf pour le lupin qui pesait : $9^{gr},16$ (sec), renfermant Azote = 0,4708.

Durée et arrosage. — Le Tableau suivant indique la durée des expériences et la dose totale d'azote ammoniacal ou nitrique, apporté par les pluies et les arrosages (*voir* p. 466, 474, 537, 572).

			Arrosage.	Pluie.	Somme.	Perte par eau de drainage.
			gr	gr	gr	
Pot n° 30.	Vesce....	Du 11 mai au 31 juill. (81 jours).	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 31.	Lupin....	Du 11 mai au 17 juill. (67 jours).	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 32.	Jarosse..	Du 11 mai au 18 août (99 jours).	0,0033	0,0147	0,0180	»
Pot n° 33.	*Medic. lupulina.*	Du 11 mai au 16 oct. (158 jours).	0,0096	0,0171	0,0267	—0gr,0229 Az. nitrique (fin juin)
Pot n° 34.	Trèfle....	Du 11 mai au 21 juill. (71 jours).	0,0015	0,0108	0,0123	»
Pot n° 35.	Luzerne..	Du 11 mai au 2 oct. (144 jours).	0,0096	0,0160	0,0256	»

(C. 3°). ÉTAT FINAL.

II. — *État des plantes au moment où l'on a mis fin aux expériences.*

Pot n° 30. *Vesce*. Plantes en bon état. Quelques pieds en fruit. Racines très puissantes avec nombreux tubercules.

Pot n° 31. *Lupin*. Plantes en bon état. 12 pieds en fleurs sur 19. Quelques feuilles jaunes à la partie inférieure. Nombreux tubercules sur les racines.

Pot n° 32. *Jarosse*. Plantes jaunes, sans fleurs. Tubercules sur les racines.

Pot n° 33. *Medicago lupulina* en fleurs et en fruits. 1 pied d'ortie, 1 pied de bourse-à-pasteur, accidentels. Racines du *Medicago* garnies de tubercules.

Pot n° 34. *Trèfle*. Quelques feuilles jaunes dans le bas. Nombreux tubercules sur les racines.

Pot n° 35. *Luzerne*. En bon état. Racines très puissantes, garnies de nombreux tubercules.

III. — (C. 3°). *Composition finale de la terre.*

Pot n° 30. *Vesce*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,8628
	1,8474
Moyenne.....	$1^{gr},8551$

Gain apparent pour 1 kilogramme : $0^{gr},1107$;

Ou 6,4 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité du pot : $0^{gr},0060$, c'est-à-dire en grande partie consommé.

Le poids final de la terre est $3106 - 73 = 3033^{gr}$, renfermant en azote : $5^{gr},6265$.

Gain réel de la terre (arrosage et pluie déduits) :

$$5,6265 - 5,4181 - 0,0123 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},1961,$$

soit 3,6 centièmes.

Pot n° 31. *Lupin*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,8271
	1,8115
Moyenne.....	$1^{gr},8193$

Gain apparent pour 1 kilogramme : $0^{gr},0749$;

Ou 4,3 centièmes.

Azote nitrique pour la totalité : $0^{gr},0025$.

Le poids final de la terre est $3106 - 33 = 3073^{gr}$, renfermant en azote : $5^{gr},596$.

Gain réel de la terre :

$$5,596 - 5,4181 - 0,0123 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},166,$$

ou 3 centièmes.

Pot n° 32. *Jarosse*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,9590
	1,9437
Moyenne.....	$1^{gr},9513$

Gain apparent pour 1 kilogramme : $0^{gr},2069$;

Ou 11,9 centièmes.

Azote nitrique : traces.

Poids final de la terre : $3106 - 58 = 3048^{gr}$, renfermant en azote : $5^{gr},947$.

Gain réel de la terre :

$$5,947 - 5,418 - 0,018 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},511,$$

soit 9,4 centièmes.

Pot nº 33. *Medicago*, etc. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,9740
	1,9532
Moyenne......	$1^{gr},9636$

Gain apparent pour 1 kilogramme : $0^{gr},2192$;

Soit 12,6 centièmes.

Azote nitrique : traces.

Poids final de la terre : 3106 — 14 = 3092^{gr}, renfermant azote : $6^{gr},073$.

Gain réel de la terre :

$$6,073 - 5,418 - 0,027 = 0^{gr},628,$$

soit 11,6 centièmes.

Pot nº 34. *Trèfle*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,7738
	1,7686
Moyenne......	$1^{gr},7712$

Gain apparent pour 1 kilogramme : $0^{gr},0268$;

Ou 1,5 centième.

Azote nitrique : $0^{gr},0016$, c'est-à-dire presque disparu.

Poids final de la terre : 3106 — 40 = 3066^{gr}, renfermant azote : $5^{gr},447$.

Gain réel de la terre :

$$5,447 - 5,418 - 0,012 \text{ (arrosage)} = 0^{gr},017,$$

ou 0,3 centième, c'est-à-dire sensiblement nul.

Pot nº 35. *Luzerne*. La terre a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	Azote.
	1,8746
	1,9368
	1,9108
Moyenne......	$1^{gr},9071$

Gain apparent pour 1 kilogramme : 0gr,1627 ;
Ou 9,9 centièmes.
Azote nitrique : 0gr,0051.
Poids final de la terre : 3106 — 23 = 3083gr, renfermant azote : 5gr,848.
Gain réel de la terre :

5,848 — 5,418 — 0,026 (arrosage) = 0gr,404,

ou 7,5 centièmes.

IV. — (C. 3°). *Composition finale des plantes.*

Pot n° 30. *Vesce.* Récolte le 31 juillet. On a trouvé :

	Humides.	Sèches.	
Plantes (part. aérienne).	97,85	24,30	(24,8 centièmes)
Racines, etc.	134,6	90,15	(67,0 centièmes)
	232gr,45	114gr,45	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (part. aér.).	0,3714	1,5	1,7
Racines, etc	0,4539	0,5	2,3
	0gr,8253		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.).	21,8	89,7	2,5	10,3
Racines, etc....	20,0	22,2	70,2	77,8
	31gr,8		72gr,7	

Le poids de l'azote de la plante a quadruplé, ayant passé de 0gr,189 à 0gr,825 ; celui de la matière organique a décu-

plé. L'un et l'autre sont répartis à peu près également entre la partie aérienne et la partie souterraine. *Voir* les nos 40 (p. 524), 47 (p. 543), 57 (p. 565), 64 (p. 577), 23 (p. 604).

Pot n° 31. *Lupin*. Récolte le 17 juillet. On a trouvé :

	Humides.	Sèches.	
Plantes (part. aérienne).	130,55	31,9	(24,4 centièmes)
Racines, etc............	56,6	40,8	(72,1 centièmes)
	187gr,15	72gr,7	

	Poids absolu.	Azote en centièmes du poids total.	Azote en centièmes de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,4356	1,4	1,8
Racines, etc.............	0,1789	0,44	1,2
	0gr,6145		

	Matière organique en poids.	Matière organique en centièmes.	Cendres en poids.	Cendres en centièmes.
Plantes (p. aér.).	24,7	77,35	7,2	22,65
Racines, etc....	15,1	36,8	25,7	63,2
	39gr,8		32gr,9	

Le poids de l'azote de la plante n'a augmenté que d'un quart (0gr,485 à 0gr,6145); la racine n'en renferme que le quart environ. Le poids de la matière organique a quadruplé. *Voir* les nos 41 (p. 526), 48 (p. 544), 58 (p. 566), 65 (p. 578), 24 (p. 605).

Pot n° 32. *Jarosse*. Récolte le 18 août. On a trouvé :

	Humides.	Sèches.	
Plantes (partie aérienne).	72,2	19,05	(26,4 centièmes)
Racines, etc...........	157,15	83,85	(53,8 centièmes)
	229gr,35	102gr,90	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,2455	1,3	1,44
Racines, etc.	0,3935	0,47	1,42
	0gr,6390		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.).	17,0	89,25	2,05	10,75
Racines, etc.	27,7	32,8	56,15	67,2
	44gr,7		58gr,20	

L'azote de la plante a triplé, ayant passé de 0gr,232 à 0gr,639; les $\frac{3}{5}$ sont contenus dans la portion souterraine. Le poids de la matière organique a décuplé. *Voir* les nos 42 (p. 528), 49 (p. 547), 59 (p. 567), 66 (p. 579), 25 (p. 606).

Pot n° 33. *Medicago lupulina*, etc. Récolté le 16 octobre. On a trouvé :

	Humides.	Sèches.	
Plantes (partie aérienne).	128,6	34,4	(26,7 centièmes)
Racines, etc.	28,1	21,3	(75,8 centièmes)
	156gr,7	55gr,7	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,9324	2,7	3,4
Racines, etc.	0,2497	1,2	2,2
	1gr,1821		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.).	30,7	89,3	3,7	10,7
Racines, etc.	11,15	52,4	10,15	47,6
	42gr,85		13gr,85	

L'azote de la plante est devenu 12 fois aussi considérable (de 0gr,091 à 1gr,182), dont un quart dans la partie souterraine. Le poids de la matière organique est devenu 30 fois aussi grand. *Voir* les nos 43 (p. 529), 50 (p. 548), 60 (p. 568), 67 (p. 580), 26 (p. 607).

Pot n° 34. *Trèfle*. Récolte le 21 juillet. On a trouvé :

	Humides.	Sèches.	
Plantes (partie aérienne)..	65,4	26,3	(40,2 centièmes)
Racines, etc.	47gr,75	39gr,7	(83,1 centièmes)
	113gr,15	66gr,0	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne).	0,2061	0,8	1,1
Racines, etc.	0,1158	0,32	1,6
	0gr,3219		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (p. aér.).	18,9	71,7	7,4	28,3
Racines, etc....	7,4	18,8	32,3	81,2
	26gr,3		39gr,7	

L'azote de la plante n'a pas tout à fait triplé (de 0gr,118 à 0gr,322); la matière organique est devenue 12 fois aussi forte. *Voir* les nos 44 (p. 530), 51 (p. 549), 61 (p. 569), 68 (p. 580), 27 (p. 608).

Pot n° 35. *Luzerne*. 1re récolte, le 8 août; 2e récolte, le 2 octobre. On a trouvé :

Plantes (partie aérienne) :	Humides.	Sèches.	
» 1re récolte......	17,90	5,3	(29 centièmes)
» 2e récolte.......	53,70	13,7	(25,5 centièmes)
Racines, etc.	87,8	47,8	(54,4 centièmes)
	159gr,40	61gr,5	

	Azote		
		en centièmes	
	Poids absolu.	du poids total.	de la matière organique.
Plantes (partie aérienne) :			
» 1re récolte.....	0,1029	1,9	2,3
» 2e récolte.....	0,4507	3,3	4,1
Racines, etc............	0,8377	1,75	2,9
	1gr,3913		

	Matière organique		Cendres	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
Plantes (part. aér.)				
» 1re récolte.	4,4	82,7	0,7	17,3
» 2e récolte..	11,1	81,2	2,6	18,8
Racines, etc.......	28,7	60,0	19,1	40,0
	44gr,2		22gr,6	

L'azote de la plante est devenu 16 fois aussi considérable, ayant passé de 0gr,084 à 1gr,391 ; la partie souterraine en renferme près des deux tiers. La matière organique est devenue 34 fois aussi considérable. On remarque que la 2e récolte est beaucoup plus riche en azote que la 1re; non seulement comme poids absolu, mais comme proportion relative. *Voir* les nos 45 (p. 532), 52 (p. 550), 62 (p. 569), 69 (p. 581), 28 (p. 609).

V. — (C. 3°). *Équation générale de l'azote dans les cultures exécutées à l'air libre, sans abri, avec la terre du parc* (1gr,744 d'azote par kilogramme sec), *à partir du* 11 *mai* 1888.

Surface des pots, 282cq; profondeur, 18cm environ.

		Pot n° 30. Vesce.	Pot n° 31. Lupin.	Pot n° 32. Jarosse.	Pot n° 33. *Medicago lupulina*, etc.	Pot n° 34. Trèfle.	Pot n° 35. Luzerne.
Durée		12 semaines.	10 semaines.	14 semaines.	23 semaines.	10 semaines.	21 semaines.
État initial.	Terre	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181	5,4181
	Graine	0,1890	0,4708	0,2328	0,0911	0,1181	0,0845
	Arrosage	0,0123	0,0123	0,0180	0,0267	0,0123	0,0256
	Somme	5gr,6194	5gr,8012	5gr,6689	5gr,5359	5gr,5485	5gr,5282
État final.	Terre	5,6265	5,5960	5,9470	6,0730	5,4470	5,8480
	Plante	0,8253	0,6145	0,6390	1,1821	0,3219	1,3913
	»	»	»	»	0,0229 (1)	»	»
	Somme	6gr,4518	6gr,2105	6gr,5860	7gr,2780	5gr,7689	7gr,2393
Gain		0gr,8326	0gr,4093	0gr,9189	1gr,6421	0gr,2204	1gr,5111
C'est-à-dire		14,8 cent.	7,1 cent.	16,2 cent.	29,7 cent.	3,9 cent.	27,3 cent.

(1) Azote des eaux de drainage.

Il y a gain dans tous les cas, le lupin et le trèfle étant minimum, comme presque toujours, notamment avec la même terre sous abri (C. 2°, p. 610). La luzerne est maximum, comme dans la plupart des cas. La terre a toujours fixé de l'azote; mais, avec le trèfle et le lupin, cette fraction a été minime, le gain final ayant eu lieu surtout sur la plante; en raison sans doute de la grande richesse en azote de la terre actuelle (terre du parc). L'azote fixé sur la terre aurait été cédé aussitôt et au fur et à mesure à la plante, sans que la vitalité des êtres vivants, dans le système complexe formé par la terre et les racines du trèfle ou du lupin, ait été suffisante pour faire plus que compenser les pertes dues à l'azote cédé à la partie aérienne de la plante. Toutefois, la même terre s'est enrichie notablement avec les autres légumineuses, principalement avec la jarosse, le *Medicago lupulina*, la luzerne :

Comparer sous ces divers points de vue les Tableaux A. 2°, p. 533, 534; A. 3°, p. 551, 552; B. 2°, p. 570 et 571; B. 3°, p. 582 et 583; et surtout C. 2°, p. 610 et 611.

Nous voici arrivé au terme de l'exposition détaillée de ces nombreuses et importantes expériences. Pour en mieux faire saisir l'ensemble, je crois nécessaire de présenter les Tableaux suivants, qui résument les observations et leurs conclusions relatives à la fixation de l'azote, estimée en centièmes du poids initial de cet élément renfermé dans la terre et dans la plante. Rappelons que ces observations ont eu lieu à partir du 11 mai 1888. L'épaisseur de la terre était de 18^{cm} environ.

On reproduira d'abord, comme terme de comparaison, le Tableau relatif à la terre nue.

Tableau I. — *Absorption de l'azote par la terre nue.*

		Azote initial.		Durée.	Gain d'azote en centièmes du poids initial.	Gain calculé pour une surface d'un hectare.
Terre nue.	Terre de l'enclos.........	$0^{gr},9744$ par kilogr. sec; 45^{gr} environ de matière organique.	sous cloche (53).........	8 sem.	8,6	87^{kg}
			à l'air libre, sous abri (39)	12 sem.	7,3	74
			sans abri (46)...........	11 sem.	9,5 brut. 8,8; eau de pluie déduite	86
	Terre de la terrasse........	$1^{gr},655$ par kilog. sec; 50^{gr} environ de matière organique....	sous cloche (70)........	7 sem.	2,2	18
			à l'air libre, sous abri (56)	13 sem.	5,8	95
			sans abri (63)..........	11 sem.	9,5 brut. 9,1; eau de pluie déduite	150
	Terre du parc..	$1^{gr},7444$ par kilogr. sec; 90^{gr} environ de matière organique.	sous cloche (36)........	7 sem.	4,3	78
			à l'air libre, sous abri (22)............	11 sem.	6,1	110
			sans abri (29)..........	11 sem.	2,1 brut. 1,7; eau de pluie déduite	30

Ces gains devraient, en réalité, être quadruplés ou quintuplés, si on les rapportait, comme il conviendrait pour l'étude des phénomènes naturels, à la durée totale de la saison et à une épaisseur de terre de $0^m,40$ à $0^m,45$; mais j'ai préféré ne donner que des chiffres observés.

Ainsi, la terre nue, dans les conditions où j'opérais ([1]), a absorbé de l'azote; sauf dans deux cas où les quantités absorbées, voisines de 2 centièmes, ne dépassent pas les erreurs d'expériences. Cette absorption a été particulièrement marquée avec la terre de l'enclos, la plus pauvre en azote et dès lors la plus apte à en fixer. La fixation de l'azote a été la même sensiblement avec la terre de l'enclos sous cloche et à l'air libre, sous abri et sans abri : ce qui montre combien a été minime l'influence exercée sur cette fixation par les apports dus soit à l'eau de pluie, soit aux gaz ammoniacaux de l'atmosphère illimitée ([2]). Une seule forte pluie, telle que celle de la fin de juin ([3]), a entraîné par drainage plus d'azote que toutes les eaux météoriques réunies de la saison n'en avaient apporté. Dans tous les cas, la terre s'est trouvée dans les conditions d'une nitrification, peu active d'ailleurs ([4]).

Avec les deux autres terres, moins aptes à fixer l'azote, les influences atmosphériques ont été plus sensibles : sans doute à cause des apports de microbes divers, par les poussières atmosphériques et les eaux météoriques. Quoi qu'il en soit, le fait fondamental de l'absorption de l'azote par certaines terres, que j'ai déjà établi par tant d'expériences, reçoit de celles-ci une nouvelle confirmation.

Venons maintenant à la fixation de l'azote, opérée avec le concours de la végétation des Légumineuses. Dans ce groupe d'expériences, on a consacré un Tableau à chaque

---

([1]) Ce Volume, p. 455, 461-465.
([2]) *Voir* p. 489.
([3]) *Voir* p. 474.
([4]) Ce Volume, p. 461, 504, 519, 591, etc., et t. XIV, p. 483.

plante, chacune d'elles ayant été l'objet de six essais au moins. Ces Tableaux comprennent, en plus des données du précédent, le gain rapporté au poids réel de la terre finale et à son unité de poids, comparé au poids de l'azote initial de la plante. Le dernier est en outre, dans une partie des Tableaux, réparti proportionnellement aux poids constatés de l'azote, entre la partie aérienne de la plante (tige, feuilles, fleurs, fruits), et la partie souterraine (racines et débris organiques visibles). Une telle répartition jette un jour nouveau sur les procédés de fixation de l'azote par les différentes espèces.

Tableau II. — *Vesce*.

			Gain total d'azote		Gain de la terre en centièmes		Gain de la plante en centièmes de	Partie aér.	
		Durée.	en cent.	par hect.[1].	réel.	appar.[2].	son azote initial[3].	Partie souterr	
Terre de l'enclos.	sous cloche (55).....	6 semaines.	6,7	94 kg	11,2	11,6	— 43	p. a..	—34
								p. s..	— 9
	à l'air, sous abri (40).	11 semaines.	21,3	273	11,1	13,5	+202	p. a..	99
								p. s..	103
	sans abri (47).......	11 semaines.	24,6	316	5,0	8,4	+373	p. a..	200
								p. s..	173
Terre de la terrasse.........	sous cloche (72).....	6 semaines.	8,8	183	10,0	10,6	— 17	p. a..	—10
								p. s..	— 7
	à l'air, sous abri (57).	11 semaines.	13,4	275	2,7	6,8	+327	p. a..	153
								p. s..	174
	sans abri (64).......	11 semaines.	15,9	328	2,5	6,2	+514	p. a..	206,5
								p. s..	207,5
Terre du parc...	à l'air, sous abri (23).	11 semaines.	11,2	238	4,9	6,7	+217	p. a..	97
								p. s..	120
	sans abri (30).......	12 semaines.	14,8	295	3,6	6,4	+337	p. a..	152
								p. s..	185

(1) Épaisseur, 18cm. On a retranché le poids de l'azote apporté par la pluie et par l'arrosage.

(2) C'est-à-dire rapporté à 1 kilogramme de terre. Tandis que le gain réel comprend seulement l'azote contenu dans la terre finale, en déduisant la matière minérale fixée sur la plante.

(3) On a réparti ce gain entre la partie aérienne (tige, feuilles, fleurs, fruits, etc.), et la partie souterraine (racines et débris), proportionnellement aux poids d'azote contenus, d'après l'analyse, dans ces deux parties.

TABLEAU III. — *Lupin.*

		Durée.	Gain total d'azote en cent.	Gain total d'azote par hectare.	Gain de la terre en centièmes. réel.	Gain de la terre en centièmes. apparent.	Gain de la plante en centièmes.	Partie aér. Partie sout.
Terre de l'enclos.	sous cloche (54).	5 semaines.	8,6	kg 119,0	11,1	11,4	— 10,0	p. a.. — 8,4 p. s.. — 1,6
	à l'air libre, sous abri (41)....	10 semaines.	6,4	85,5	7,4	8,6	— 22,5	p. a.. —15,8 p. s.. — 6,7
	sans abri (48).	10 semaines.	0,23	3,2	—1,0	+2,2	+ 14	p. a.. 7,7 p. s.. 6,3
Terre de la terrasse	sous cloche (71)	7 semaines.	5,7	130	7,6	8,0	— 12	p. a.. — 9,6 p. s.. — 2,4
	à l'air libre, sous abri (58)....	10 semaines.	6,2	134	6,3	7,2	+ 48	p. a.. +34 p. s.. +14
	sans abri (65).	10 semaines.	5,2	111	7,5	8,2	— 20	p. a.. —14 p. s.. — 6
Terre du parc...	sous cloche (37)	6 semaines.	7,8	163	8,0	8,6	+ 6	p. a.. 5,3 p. s.. 0,7
	sous cloche sans CO^2 (73)....	6 semaines.	3,05	66	4,9	5,1	— 36	p. a.. —30 p. s.. — 6
	sous cloche avec circulation d'air privé de AzH^3 (75)..	10 semaines.	11,0	238	11,3	11,5	+ 4	p. a.. 3 p. s.. 1
	à l'air libre, sous abri (24)....	10 semaines.	3,5	73	3,2	4,4	+ 7	p. a.. 5 p. s.. 2
	sans abri (31)..	10 semaines	7,1	145	3,0	4,3	+ 30	p. a.. 21 p. s.. 9

TABLEAU IV. — *Jarosse.*

		Durée.	Gain total d'azote en cent.	Gain total d'azote par hectare.	Gain de la terre en centièmes réel.	Gain de la terre en centièmes apparent.	Gain de la plante en centièmes.	Partie aér. Partie sout.
Terre de l'enclos.	à l'air libre, sous abri (42)....	14 semaines.	20,0	259 kg	7,6	11,5	205	p. a.. 74 p. s.. 141
	sans abri (49).	14 semaines.	15,0	195	2,5	7,3	199	p. a.. 78 p. s.. 121
Terre de la terrasse.........	à l'air libre, sous abri (59)....	15 semaines.	9,0	172	4,3	5,1	121	p. a.. 48 p. s.. 73
	sans abri (66).	14 semaines.	10,9	227	—5,6(1)	+5,6	411	p. a.. 90 p. s.. 321
Terre du parc...	à l'air libre, sous abri (25)....	14 semaines.	10,8	212	—4,0(2)	—0,2	268	p. a.. 98 p. s.. 170
	sans abri (32).	14 semaines.	16,2	326	9,4	11,9	174	p. a.. 66 p. s.. 108

(1) Cette perte résulte de l'énorme quantité de matière minérale fixée sur les racines, quantité qui a dû être retranchée du poids de la terre initiale. En réalité, la terre a gagné, pour un même poids : 5,6 centièmes.

(2) Même observation. La perte de la terre, pour un même poids, est sensiblement nulle.

Tableau V. — *Medicago lupulina, Vulnéraire et diverses plantes mélangées.*

		Durée.	Gain total d'azote en cent.	Gain total d'azote par hect.	Gain de la terre en centièmes réel.	Gain de la terre en centièmes apparent.	Gain de la plante en cent.	Partie aérienne. Partie souterraine.	
Terre de l'enclos.	à l'air libre, sous abri (43)....	22 semaines.	33,7	424 kg	12,9	13,6	825	p. a........	575
								p. s........	250
	sans abri (50)..	19 semaines.	11,0	138	3,5	15,0	1399	p. a........	783
								p. s........	616
Terre de la terrasse........	à l'air libre, sous abri (60)....	23 semaines.	34,8	704	13,2	13,8	1359	p. a. 1re réc.	249
								p. a. 2e réc..	758
								p. s........	352
	sans abri (67)..	23 semaines.	16,4	332	5,2	11,5	708	p. a........	556
								p. s........	152
Terre du parc...	à l'air libre, sous abri (26)....	23 semaines.	17,5	343	0,5	0,8	1072	p. a........	733
								p. s........	339
	sans abri (33)..	23 semaines.	29,7	582	11,6	12,6	1200	p. a........	935
								p. s........	245

TABLEAU VI. — *Trèfle*.

		Durée.	Gain total d'azote en cent.	Gain total d'azote par hect.	Gain de la terre en centièmes réel.	Gain de la terre en centièmes apparent.	Gain de la plante en cent.	Partie aérienne. Partie souterraine.	
Terre de l'enclos.	air libre, sous abri (44)....	11 semaines.	10,5	132 kg	7,7	9,7	78	p. a........	42
								p. s........	36
	sans abri (51).	11 semaines.	10,8	136	5,3	9,0	170	p. a........	83
								p. s........	87
Terre de la terrasse........	air libre, sous abri (61)....	12 semaines.	10,8	218	9,8	10,6	55	p. a........	36
								p. s........	19
	sans abri (68).	11 semaines.	6,5	131	5,5	6,2	52	p. a........	34
								p. s........	18
Terre du parc...	air libre, sous abri (27)....	11 semaines.	4,5	89	—1,5	+0,3	208	p. a........	105
								p. s........	103
	sans abri (34).	10 semaines.	3,9	78	0,3	1,5	173	p. a........	114
								p. s........	59

TABLEAU VII. — *Luzerne.*

		Durée.	Gain total d'azote en cent.	Gain total d'azote par hect.	Gain de la terre en centièmes réel.	Gain de la terre en centièmes apparent.	Gain de a plante en cent.	Partie aérienne. Partie souterraine.	
Terre de l'enclos.	air libre, sous abri (45)....	19 semaines.	37,5	468 kg	9,1	11,0	1174	p. a. 1re réc..	152
								p. a. 2e réc..	399
								p. s.........	621
	sans abri (52).	19 semaines.	41,3	517	9,4	13,0	1322	p. a. 1re réc..	126
								p. a. 2e réc..	394
								p. s.........	802
Terre de la terrasse........	air libre, sous abri (62)....	20 semaines.	28,4	600	15,0	16,3	1010	p. a. 1re réc..	139
								p. a. 2e réc..	425
								p. s.........	446
	sans abri (69).	18 semaines.	29,1	589	8,8	9,9	1361	p. a. 1re réc..	250
								p. a. 2e réc..	514
								p. s.......	597
Terre du parc...	sous cloche (38)	16 semaines.	5,3	103	6,5	6,5	—30	p. a.......	— 20
								p. s.......	— 10
	air libre, sous abri (28)....	21 semaines.	35,8	735	12,6	14,0	1647	p. a. 1re réc..	104
								p. a. 2e réc..	457
								p. s.........	1086
	sans abri (35).	21 semaines.	27,3	538	7,5	9,9	1523	p. a. 1re réc..	110
								p. a. 2e réc..	498
								p. s.........	915

Résumons ces Tableaux et les conclusions qui s'en dégagent, pour chacune des 6 espèces mises en expériences.

1° Pour la *vesce,* avec la terre de l'enclos et de la terrasse, le gain d'azote sous cloche a été notable, à peu près le même pour la première terre qu'avec la terre nue. Dans les deux cas, c'est la terre qui a gagné; la plante ayant perdu une partie de son azote initial, parce que son développement n'a pas été amené à dépasser le terme auquel la plante pouvait emprunter l'azote combiné des milieux ambiants. Les racines et parties souterraines ne renfermaient d'ailleurs que la moindre partie de l'azote de la plante : ce qui montre que cette portion de la plante n'est guère intervenue.

Au contraire, lorsqu'on a opéré à l'air libre, les doses relatives d'azote fixé sur le système ont été beaucoup plus fortes : doubles ou triples, avec les terres de l'enclos, de la terrasse et du parc, de ce qu'elles étaient avec la terre nue. Elles ont été également doubles ou triples de ce qu'elles étaient avec la vesce sous cloche. Le gain relatif a été le plus fort avec la terre de l'enclos, c'est-à-dire avec la terre plus pauvre en azote; mais les gains absolus sont du même ordre avec les 3 terres.

Ce gain n'a porté d'ailleurs que pour une fraction sur la terre; une fraction, souvent plus considérable, ayant été fixée sur la plante, dont l'azote a doublé, triplé et même quintuplé.

Ce n'est pas tout : circonstance remarquable, le gain d'azote réalisé sur la plante a eu lieu à peu près également sur la partie aérienne et sur la partie souterraine; cette dernière l'emportait même dans plusieurs circonstances. Ce rapport de l'azote gagné à l'azote initial est aussi à peu près celui de la matière organique dans les deux régions : remarque qui s'applique aussi aux plantes suivantes. De tels résultats montrent le rôle prépondérant joué par les racines des Légumineuses, concourant avec la terre dans la fixation de l'azote.

C'est donc à la terre qu'elles semblent l'emprunter; ou plutôt, il paraît se faire entre la terre et les racines de la vesce une sorte d'alliance, d'union intime et de vie commune, due à l'intervention des microbes de la terre, et en vertu de laquelle l'azote, fixé grâce à ceux-ci, se transmettrait à la plante elle-même. Mes observations à cet égard s'accordent avec celles de MM. Hellriegel et Wilfarth.

L'influence prépondérante du sol sur la fixation de l'azote, influence que j'ai découverte il y a quelques années, reçoit là une confirmation nouvelle et une caractéristique plus complète.

La fixation de l'azote n'a pas lieu d'ailleurs d'une façon exclusive, ou même prédominante, par les végétaux inférieurs proprement dits, tels que moisissures, champignons, algues microscopiques, etc., qui peuvent se développer à la surface du sol et dont j'ai signalé plus d'une fois l'existence (*voir* notamment ce Recueil, t. XIV, p. 481, et le présent Volume, p. 481). En effet, si ces végétaux étaient le siège de la fixation de l'azote, la couche superficielle du sol où ils se développent devrait être la plus riche en azote; or j'ai constaté à maintes reprises, par l'analyse (1), que cette couche n'offre à cet égard aucune prédominance et qu'elle tendrait même à se montrer un peu moins riche en azote que la masse totale. C'est donc dans celle-ci que résident les agents fixateurs d'azote, quelle qu'en soit la nature.

Le poids d'azote ainsi fixé sur le sol est parfois très considérable. Sur le sol nu, lorsqu'on le rapporte par le calcul à la surface d'un hectare, l'azote fixé a atteint en deux mois, avec la terre de l'enclos, même sous cloche, jusqu'à près de 90^{kg} pour une faible épaisseur; ce chiffre restant à peu près le même soit sous cloche, soit à l'air libre, avec ou sans abri. Avec la terre du parc, la diversité de ces trois con-

---

(1) Ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 22, n° 2; p. 23, n° 5, sables argileux jaunes; p. 26, n° 3, sable jaune; p. 29, n° 4, argile blanche, etc.

ditions ne semble pas exercer davantage une influence décisive; en 11 semaines, la fixation peut s'élever jusqu'à 150^{kg} par hectare calculé.

Ces valeurs devraient-elles être doublées, ou triplées, pour les rapporter à une période de six mois, et triplées encore une fois, pour les rapporter à une couche de 45^{cm}, ce qui les porterait, vers 300^{kg}, à même épaisseur, et vers 800^{kg} par hectare calculé, pour une épaisseur suffisante? C'est ce que je ne voudrais pas décider, le maximum d'effet étant peut-être limité dans les conditions où j'opérais.

A plus forte raison le maximum est-il limité, lorsqu'il s'agit de la végétation d'une plante, qui tend à évoluer dans l'espace et la surface confinés d'un pot. Or, dans cette dernière condition, les fixations d'azote observées en 3 mois ont souvent dépassé 300^{kg} par hectare calculé. Cette fixation doit être influencée, en raison de la multiplicité des pieds semés dans un même pot, où la densité de la végétation se trouve beaucoup plus forte que lors de la culture normale en pleine terre. Mais si l'azote fixé sur un poids donné de matière se trouve accru, par contre la plante ainsi resserrée est loin d'atteindre la même grandeur et le même développement qu'en plein champ, du moins dans sa partie aérienne; car les racines prennent, au contraire, un développement extrême. Tels quels, les résultats observés sont tout à fait décisifs, au point de vue de la fixation de l'azote.

2° Avec le *lupin*, les résultats ont été moins bons; sans doute parce qu'ils ont été observés seulement pendant la première période de l'existence de cette plante, son développement complet s'accomplissant plus tard.

C'est avec la terre mise sous cloche que les fixations d'azote observées ont été les plus fortes ; elles ont été à peu près les mêmes qu'avec la vesce. Elles répondent de même à un degré où l'évolution complète de la plante, avec emprunt d'éléments au milieu ambiant, n'a pas encore eu lieu; la

plante ayant d'ordinaire perdu de l'azote, tandis que la terre en gagnait ; à la vérité, beaucoup plus.

Même à l'air libre, le lupin ne s'est guère mieux développé, pendant cette première période de sa vie.

En tous cas, lorsqu'on se limite aux débuts de son existence, le lupin est une plante peu favorable à ce genre d'expériences; contrairement à l'espoir qui me l'avait fait choisir au début. De même, pendant cette période initiale, l'azote est toujours demeuré prépondérant dans la partie aérienne du lupin, la partie souterraine n'ayant guère paru concourir à sa fixation. Toutes ces données demeurent, on le voit, corrélatives.

3° La *jarosse* donne au contraire des résultats très remarquables; malheureusement aucun essai n'a été fait sous cloche avec cette plante. Les proportions d'azote fixé monteraient à 200^{kg} ou 300^{kg} par hectare calculé. Le gain relatif est le plus grand avec la terre de l'enclos, qui est la plus pauvre en azote; mais les gains absolus par hectare sont du même ordre avec les diverses terres. Ils le sont également pour la plante, et plus que pour la terre même; car, dans la plante, l'azote a doublé et même quadruplé.

Enfin, et ce fait est caractéristique, c'est sur la racine de la jarosse que l'azote se trouve surtout concentré; car il s'y trouve en proportion double et même quadruple de la partie aérienne. L'alliance intime du sol et de la partie souterraine de la plante trouve ainsi une nouvelle confirmation; confirmation d'autant plus frappante que la racine a fixé sur elle-même, dans un cas, jusqu'au neuvième de la portion minérale du sol contenu dans le pot.

4° Avec le *Medicago lupulina,* mêlé de vulnéraire et plantes diverses, les gains d'azote se sont élevés plusieurs fois au tiers de l'azote primitif du système. Les gains absolus ont été plus forts avec les terres du parc et de la terrasse et ils ont monté jusqu'à 600^{kg} et 700^{kg} par hectare calculé, en cinq mois.

Le gain de la terre seule ne dépasse pas 13 centièmes et il est du même ordre qu'avec les plantes précédentes. Mais l'azote des plantes est devenu 7 fois, 8 fois, 12 fois et jusqu'à 14 fois aussi considérable que sa dose primitive.

La lenteur plus grande du développement de la plante a dû concourir à ces résultats.

Dans le cas présent, la répartition entre la partie aérienne et la partie souterraine est toute différente de celle qui existe pour la jarosse; l'azote de la partie aérienne surpassant celui de la partie souterraine, parfois même dans le rapport de 4 à 1.

5° Le *trèfle* a donné des résultats médiocres, intermédiaire entre le lupin et la jarosse : cette légumineuse s'est mal développée dans les conditions de mes essais, probablement en raison de leur durée trop limitée. Cependant il y a toujours eu gain d'azote. Ce gain a eu lieu pour les terres les plus pauvres, à la fois par la terre et par la plante; mais la terre la plus riche, celle du parc, n'a pour ainsi dire rien gagné, la plante lui ayant enlevé à mesure l'azote fixé. La partie aérienne et la partie souterraine de la plante renferment le plus souvent des doses à peu près égales d'azote; avec quelques cas de prépondérance dans la partie aérienne.

6° La *luzerne*, enfin, a donné les gains d'azote les plus forts de tous : gains s'élevant à 500^{kg}, 600^{kg}, et même au delà de 700^{kg} par hectare calculé. Sous cloche, elle ne s'est guère développée mieux que le lupin; mais à l'air libre, avec ou sans abri, l'azote s'est accru jusqu'aux 30 et 40 centièmes de sa dose initiale dans le système total (terre et plante réunies). L'influence de l'absence d'abri, c'est-à-dire celle de la pluie, a été minime, comme d'ailleurs dans les cas précédents.

Ce gain d'azote n'a porté que pour une dose limitée sur la terre, souvent le tiers ou le quart de l'azote total fixé sur le système; dose comparable en gros à celle observée

avec la vesce et le *Medicago lupulina*. Mais l'azote de la luzerne a pris plus d'accroissement que pour aucune autre plante, la dose en étant devenue jusqu'à 16 fois celle de l'azote initial ; le *Medicago lupulina* se rapproche cependant de la luzerne à cet égard. La grandeur de la fixation d'azote sur ces deux plantes est certainement liée avec la durée plus longue des expériences faites sur elles et avec le degré plus avancé de leur végétation.

L'azote fixé sur la luzerne se rapportait, pour la majeure partie, à la région souterraine; tandis que la partie aérienne de la première récolte n'en contenait qu'une fraction relativement faible, celle de la seconde récolte étant plus notable.

Cette prépondérance des racines de la luzerne s'accorde avec l'accumulation des matières minérales tirées du sol, qui caractérise les racines de cette plante. Elle a lieu sans doute, je le répète, en vertu d'une vie commune aux microbes de la terre et de la plante; et elle atteste l'origine réelle de l'azote fixé sur les légumineuses. Enfin elle concourt à rendre compte de la végétation persistante des légumineuses pendant plusieurs années consécutives.

Toutes ces circonstances corroborent et précisent, je le répète, le grand fait de la fixation de l'azote par le sol, et elles montrent comment il intervient avec le concours de la végétation, celui des racines spécialement, dans l'accumulation de l'azote, observée depuis longtemps pendant la culture de certaines légumineuses. Une multitude de phénomènes de la plus haute importance pour l'Agriculture trouvent par là leur interprétation.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVI (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XVI (6e SÉRIE).

14777 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.